

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010805562 **Image available**

WPI Acc No: 1996-302515/199631

XRAM Acc No: C96-096182

XRPX Acc No: N96-254537

Colour toner for developing electrostatic charged images - contg.
particles of colouring agent and non-linear polyester resin which is
synthesised from at least tri- or higher carboxylic acid cpd. or its acid
anhydride

Patent Assignee: CANON KK (CANO)

Inventor: KANBAYASHI M; TANIKAWA H

Number of Countries: 006 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 720063	A2	19960703	EP 95309363	A	19951221	199631 B
EP 720063	A3	19960814	EP 95309363	A	19951221	199641
JP 8234489	A	19960913	JP 95349001	A	19951221	199647
US 5652075	A	19970729	US 95577815	A	19951222	199736
EP 720063	B1	20000628	EP 95309363	A	19951221	200035
DE 69517666	E	20000803	DE 617666	A	19951221	200044
			EP 95309363	A	19951221	
JP 3342272	B2	20021105	JP 95349001	A	19951221	200275

Priority Applications (No Type Date): JP 94336618 A 19941226

Cited Patents: No-SR.Pub; EP 369492; EP 523654; GB 2159972; US 4943506; US
5120631; US 5330870

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

EP 720063	A2	E	40	G03G-009/087	
-----------	----	---	----	--------------	--

Designated States (Regional): DE FR GB IT

EP 720063	A3			G03G-009/087	
-----------	----	--	--	--------------	--

JP 8234489	A		25	G03G-009/087	
------------	---	--	----	--------------	--

US 5652075	A		24	G03G-013/01	
------------	---	--	----	-------------	--

EP 720063	B1	E		G03G-009/087	
-----------	----	---	--	--------------	--

Designated States (Regional): DE FR GB IT

DE 69517666	E			G03G-009/087	Based on patent EP 720063
-------------	---	--	--	--------------	---------------------------

JP 3342272	B2		25	G03G-009/087	Previous Publ. patent JP 8234489
------------	----	--	----	--------------	----------------------------------

Abstract (Basic): EP 720063 A

A colour toner comprises colour toner particles contg. a colouring agent and a non-linear polyester resin which is synthesised from at least a tri- or higher carboxylic acid cpd. of formula (1) or its acid anhydride. In (1), n = 3 or more; and R = H, 1-18C alkyl, 2-18C alkenyl or 6-18C aryl. The colouring agent is formed of pigment particles having number average dia. of 0.7µm or less and contain 60% having dia. of 0.1-0.5µm and not more than 10% have a dia. of 0.8µm or more. The colour toner has a softening temp. of 85-120deg.C calculated from a flow tester curve.

Also claimed are (1) a two-component developer contg. toner and carrier particles; (2) image forming appts. comprising a latent image holding member and a developing device: (i) developer container for non-magnetic one-component toner; (ii) developer holder; and (iii) developer coating member; (3) image prodn. by forming colour toner image on recording material, and heat fixing; and (4) prepn. of colour toner.

USE - For developing electrostatically charged images.

ADVANTAGE - The toner provides excellent colour reproduction, and offset durability.

Dwg.1/2

Abstract (Equivalent): US 5652075 A

An image forming method comprising: forming a colour toner image on a recording material using at least one colour toner selected from the group consisting of a cyan toner, a magenta toner and a yellow toner, and obtaining a colour image by fixing with heat the colour toner image formed on the recording material: wherein the cyan toner comprises cyan toner particles comprising a colouring agent and a non-linear polyester resin, the non-linear polyester resin synthesized from at least a tri- or higher carboxylic acid compound represented by the following general formula (1) or an acid anhydride thereof. In (1), n is an integer of at least 3, R is a hydrogen atom, an alkyl group having 1 to 18 carbon atoms, an alkenyl group having 2 to 18 carbon atoms, or an aryl group having 6 to 18 carbon atoms, the colouring agent is formed from cyan pigment particles, the cyan pigment particles in the cyan toner particles have a number average diameter of no greater than 0.7 μm and contain at least 60 percent by number of the cyan pigment particles having a diameter of 0.1 to 0.5 μm and no greater than 10 percent by number of the cyan pigment particles having a diameter of at least 0.8 μm , and the cyan toner has a softening temperature of 85 deg. C to 120 deg. C calculated from a flow tester curve.

Dwg.0/2

Title Terms: COLOUR; TONER; DEVELOP; ELECTROSTATIC; CHARGE; IMAGE; CONTAIN; PARTICLE; COLOUR; AGENT; NON; LINEAR; POLYESTER; RESIN; SYNTHESIS; TRI; HIGH; CARBOXYLIC; ACID; COMPOUND; ACID; ANHYDRIDE

Derwent Class: A23; A89; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/087; G03G-013/01

International Patent Class (Additional): G03G-009/08; G03G-009/09;

G03G-009/097; G03G-009/10; G03G-015/01

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-E08; A12-L05C2; G06-C04; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04A; S06-A04C1; S06-A11A

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 018; G4024-R D01 D11 D10 D12 D19 D18 D18-R D31 D76 D50 D53 D51 D54 D55 D57 D63 D60 D89 D90 D91 D92 D93 D94 D95 F36 F35 F37 F38 F89 F41 F90 F91; G4024-R D01 D11 D10 D12 D18-R D24 D22 D32 D77 D42 D50 D53 D51 D63 D60 D65 D89 D90 D91 D92 D93 D94 D95 F36 F35 F89 F41 F39 F90 F37; R00556 G1423 G1398 G4024 D01 D07 D25 D22 D33 D46 D50 D65 D78 D90 F39 E30 E32; P0840 P0839 F41 D01 D63; H0022 H0011; H0033 H0011; S9999 S1387; S9999 S1456-R

002 018; ND01; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606; Q9999 Q6791; B9999 B5209 B5185 B4740; B9999 B5629 B5572; N9999 N6439; N9999 N6780-R N6655; N9999 N6155

<02>

001 018; P0500 F- 7A

002 018; ND01; Q9999 Q7841; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606

K0 K4 K431 K5 K534 M1 M122 M145 M210 M211 M240 M281 M320 M411 M510
M520 M532 M540 M630 M782 M904 M905 Q130 Q348 W002 W031 W111 W122
W131 W334 R07121-K R07121-M RA03DM-K RA03DM-M 06261
08 D011 D019 E350 J5 J522 M280 M320 M412 M511 M520 M530 M540 M782 M904
M905 M910 Q130 Q348 W003 W030 W334 R01480-K R01480-M 06261
09 A429 A960 C710 D000 E350 M280 M320 M411 M511 M520 M530 M540 M630
M782 M904 M905 M910 Q130 Q348 W002 W030 W326 W334 R01160-K R01160-M
06261 07541

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 018; P0839-R F41 D01 D63
002 018; ND01; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606
003 018; B9999 B4751 B4740; B9999 B5094 B4977 B4740; B9999 B5629 B5572;
B9999 B5618 B5572; B9999 B5630 B3510 B3372; B9999 B5107-R B4977
B4740

<02>

001 018; P1445-R F81 Si 4A; S9999 S1376
002 018; ND01; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606
003 018; Q9999 Q9110; K9610 K9483

Ring Index Numbers: ; 06261; 06261; 07541; 00068; 40281; 00068; 40281

Derwent Registry Numbers: 1160-U; 1480-U; 1544-U; 1694-U; 1966-U

Specific Compound Numbers: R11325-K; R11325-M; RA01UX-K; RA01UX-M; R22427-K
; R22427-M; RA1GKI-K; RA1GKI-M; RA48PK-K; RA48PK-M; RA01P6-K; RA01P6-M;
RA01DI-K; RA01DI-M; R19671-K; R19671-M; R07121-K; R07121-M; RA03DM-K;
RA03DM-M; R01480-K; R01480-M; R01160-K; R01160-M; RA16BD-K; RA16BD-M;
R01694-K; R01694-M; R01966-K; R01966-M; R01544-K; R01544-M

Generic Compound Numbers: 0049-95501-K; 0049-95501-M

Key Word Indexing Terms:

01 131979-0-0-0-CL 171532-0-0-0-CL 404976-0-0-0-CL 202517-0-0-0-CL
134728-0-0-0-CL 134390-0-0-0-CL 130652-0-0-0-CL 129624-0-0-0-CL
129562-0-0-0-CL 248635-0-1-0-CL, ST 107016-0-0-0-CL 686-0-0-0-CL
92-0-0-0-CL 0049-95501-CL

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-234489

(43)公開日 平成8年(1996)9月13日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/087		G 0 3 G	9/08
	9/097			3 3 1
	9/09			3 4 6
	9/08			3 6 1
				3 7 1
				3 8 1
審査請求 未請求 請求項の数28 F D (全 25 頁)				

(21)出願番号 特願平7-349001

(22)出願日 平成7年(1995)12月21日

(31)優先権主張番号 特願平6-336618

(32)優先日 平6(1994)12月26日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 神林 誠

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 谷川 博英

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 豊田 善雄 (外1名)

(54)【発明の名称】 カラートナー、二成分系現像剤、画像形成装置、画像形成方法及びカラートナーの製造方法

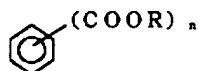
(57)【要約】

* ナーを提供する。

【課題】 定着性、混色性、摩擦帯電性、光沢性に優
れ、高画像濃度かつ彩度が高く透明性に優れたカラート*

【解決手段】 少なくとも着色剤及び下記式(1)

【化1】



... (1)

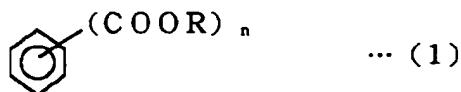
(式中、nは3以上の整数であり、Rは水素原子、炭素数1~18の
アルキル基、炭素数2~18のアルケニル基または炭素数6~18の
アリール基であり、それぞれの置換基のRは同じ又は異なる。)

で示される化合物またはその酸無水物を用いて合成され
た非線状ポリエステル樹脂を含有するカラートナー粒子
を有するカラートナーであって、該着色剤は、顔料粒子
で形成されており、該カラートナー粒子中の該顔料粒子
は、個数平均粒径が0.7μm以下であり、0.1~

0.5μmの粒径の顔料粒子を60個数%以上含有し、
0.8μm以上の粒径の顔料粒子を10個数%以下含有
しており、該カラートナーは、フローテスターカーブよ
り算出される軟化点温度Tm85℃乃至120℃を有す
ることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも着色剤及び下記式(1) *



式中、nは3以上の整数であり、Rは水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基または炭素数6～18のアリール基であり、それぞれの置換基のRは同じ又は異なる。

で示される化合物またはその酸無水物を用いて合成された非線状ポリエステル樹脂を含有するカラートナー粒子を有するカラートナーであって、

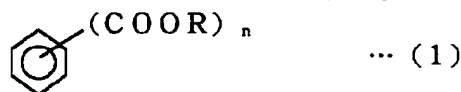
該着色剤は、顔料粒子で形成されており、

該カラートナー粒子中の該顔料粒子は、個数平均粒径が0.7μm以下であり、0.1～0.5μmの粒径の顔料粒子を60個数%以上含有し、0.8μm以上の粒径の顔料粒子を10個数%以下含有しており、

該カラートナーは、フローテスターカーブより算出される軟化点温度Tm85℃乃至120℃を有することを特徴とするカラートナー。

【請求項2】 該非線状ポリエステル樹脂は、線状重合体鎖が、該式(1)で示される化合物またはその酸無水物によって架橋された架橋構造を有することを特徴とする請求項1に記載のカラートナー。

【請求項3】 該非線状ポリエステル樹脂は、線状ポリエステルと該式(1)で示される化合物またはその酸無水物との反応によって合成されたものであることを特徴とする請求項1又は2に記載のカラートナー。 ※



式中、nは3以上の整数であり、Rは水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基または炭素数6～18のアリール基であり、それぞれの置換基のRは同じ又は異なる。

で示される化合物またはその酸無水物を用いて合成された非線状ポリエステル樹脂を含有しており、

該着色剤は、顔料粒子で形成されており、

該カラートナー粒子中の該顔料粒子は、個数平均粒径が0.7μm以下であり、0.1～0.5μmの粒径の顔料粒子を60個数%以上含有し、0.8μm以上の粒径の顔料粒子を10個数%以下含有しており、

該カラートナーは、フローテスターカーブより算出される軟化点温度Tm85℃乃至120℃を有することを特徴とする二成分系現像剤。

【請求項10】 該カラートナーは、請求項2乃至8のいずれかのカラートナーであることを特徴とする請求項

* 【化1】

10※ 【請求項4】 該カラートナー粒子は、有機金属化合物を含有していることを特徴とする請求項1乃至3に記載のカラートナー。

【請求項5】 該有機金属化合物は、有機金属錯体であることを特徴とする請求項4に記載のカラートナー。

【請求項6】 該カラートナーは、該カラートナー粒子及び外添剤の混合物を含むことを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のカラートナー。

【請求項7】 該外添剤は、流動性向上剤を含むことを特徴とする請求項6に記載のカラートナー。

20 【請求項8】 該流動性向上剤は、フッ素系樹脂粉末、脂肪酸金属塩、金属酸化物及びシリカ微粉末からなるグループから選択される1種以上のメンバーを有することを特徴とする請求項7に記載のカラートナー。

【請求項9】 カラートナー粒子を有するカラートナー及びキャリアを有する二成分系現像剤において、該カラートナー粒子は、少なくとも着色剤及び下記式(1)

【化2】

... (1)

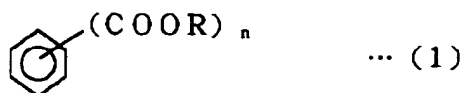
9に記載の二成分系現像剤。

【請求項11】 静電荷像を保持するための潜像保持体、及び該潜像保持体の静電荷像を現像するための現像装置を有する画像形成装置において、

40 該現像装置は、(i) 非磁性一成分系現像剤を保有する現像剤容器、(i1) 該現像剤容器に保有されている該非磁性一成分系現像剤を担持するための現像剤担持体、及び(i11) 該現像剤担持体上に該非磁性一成分系現像剤を薄層に塗布するための現像剤塗布部材を有しており、

該非磁性一成分系現像剤は、着色剤及び下記式(1)

【化3】



（式中、nは3以上の整数であり、Rは水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基または炭素数6～18のアリール基であり、それぞれの置換基のRは同じ又は異なる。）

で示される化合物またはその酸無水物を用いて合成された非線状ポリエステル樹脂を含有するカラートナー粒子を有するカラートナーを有しており、

該着色剤は、顔料粒子で形成されており、

該カラートナー粒子中の該顔料粒子は、個数平均粒径が0.7μm以下であり、0.1～0.5μmの粒径の顔料粒子を60個数%以上含有し、0.8μm以上の粒径の顔料粒子を10個数%以下含有しており、

該カラートナーは、フローテスターカーブより算出される軟化点温度Tm85℃乃至120℃を有することを特徴とする画像形成装置。

【請求項12】 該潜像保持体は、電子写真感光体であることを特徴とする請求項11に記載の画像形成装置。

【請求項13】 該現像剤塗布部材は、該現像剤担持体に弾性的に圧接することを特徴とする請求項11又は12に記載の画像形成装置。

【請求項14】 該現像剤塗布部材は、シリコーンゴム、ウレタンゴム及びスチレン-ブタジエンゴムからな*

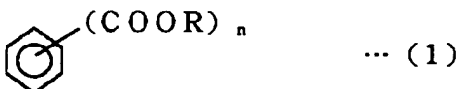
*るグループから選択される1種以上の材料によって形成されたゴムブレードであることを特徴とする請求項11乃至13のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項15】 該現像剤担持体上に塗布する現像剤層の厚さは、該潜像保持体と該現像剤担持体との対向空隙長よりも薄いことを特徴とする請求項11乃至14のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項16】 該カラートナーは、請求項2乃至8のいずれかのカラートナーであることを特徴とする請求項11乃至15に記載の画像形成装置。

【請求項17】 記録材上にシアントナー、マゼンタナー及びイエローナーの少なくとも1色のカラートナーを用いてカラートナー画像を形成する工程、及び形成されたカラートナー画像を記録材に加熱定着してカラー画像を得る工程を有するカラー画像形成方法において、
a) 該シアントナーは、少なくとも着色剤及び下記式(1)

【化4】



（式中、nは3以上の整数であり、Rは水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基または炭素数6～18のアリール基であり、それぞれの置換基のRは同じ又は異なる。）

で示される化合物またはその酸無水物を用いて合成された非線状ポリエステル樹脂を含有するシアントナー粒子を有しており、

該着色剤は、シアン色の顔料粒子で形成されており、

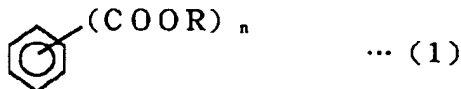
該シアントナー粒子中の該シアン色の顔料粒子は、個数平均粒径が0.7μm以下であり、0.1～0.5μmの粒径の該シアン色の顔料粒子を60個数%以上含有※

※し、0.8μm以上の粒径の該シアン色の顔料粒子を10個数%以下含有しており、

該シアントナーは、フローテスターカーブより算出される軟化点温度Tm85℃乃至120℃を有しており、

b) 該マゼンタナーは、少なくとも着色剤及び下記式(1)

【化5】



（式中、nは3以上の整数であり、Rは水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基または炭素数6～18のアリール基であり、それぞれの置換基のRは同じ又は異なる。）

で示される化合物またはその酸無水物を用いて合成された非線状ポリエステル樹脂を含有するマゼンタナー粒子を有しており、

該着色剤は、マゼンタ色の顔料粒子で形成されており、

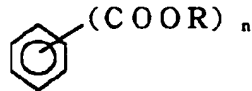
該マゼンタナー粒子中の該マゼンタ色の顔料粒子は、個数平均粒径が0.7μm以下であり、0.1～0.5μmの粒径の該マゼンタ色の顔料粒子を60個数%以上含有し、0.8μm以上の粒径の該マゼンタ色の顔料粒

5

6

子を10個数%以下含有しており、
該マゼンタトナーは、フローテスターカーブより算出さ
れる軟化点温度 T_m 85℃乃至120℃を有しており、*

* c) 該イエロートナーは、少なくとも着色剤及び下記式
(1)
【化6】



... (1)

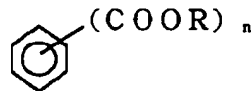
(式中、 n は3以上の整数であり、 R は水素原子、炭素数1~18の
アルキル基、炭素数2~18のアルケニル基または炭素数6~18の
アリール基であり、それぞれの置換基の R は同じ又は異なる。)

で示される化合物またはその酸無水物を用いて合成され
た非線状ポリエステル樹脂を含有するイエロートナー粒
子を有しており、

該着色剤は、イエロー色の顔料粒子で形成されており、
該イエロートナー粒子中の該イエロー色の顔料粒子は、
個数平均粒径が0.7 μm 以下であり、0.1~0.5
 μm の粒径の該イエロー色の顔料粒子を60個数%以上
含有し、0.8 μm 以上の粒径の該イエロー色の顔料粒
子を10個数%以下含有しており、

該イエロートナーは、フローテスターカーブより算出さ
れる軟化点温度 T_m 85℃乃至120℃を有することを
特徴とするカラー画像形成方法。

【請求項18】 該カラー画像は、該シアントナー、該※



... (1)

(式中、 n は3以上の整数であり、 R は水素原子、炭素数1~18の
アルキル基、炭素数2~18のアルケニル基または炭素数6~18の
アリール基であり、それぞれの置換基の R は同じ又は異なる。)

で示される化合物またはその酸無水物を用いて合成され
た非線状ポリエステル樹脂を有する第1の結着樹脂と、
分散媒及び該分散媒に対して不溶性の顔料粒子5~50
質量%を含有するペースト顔料とを非加圧下で混合しな
がら加熱する工程；該ペースト顔料中の顔料粒子を加熱
されている第1の結着樹脂に分配又は移行させる工程；
該第1の結着樹脂及び該顔料粒子を熔融混練して第1の
混練物を得る工程；得られた第1の混練物を乾燥する工
程；乾燥した第1の混練物及び第2の結着樹脂を少なく
とも有する混合物を熔融混練して第2の混練物を得る工
程；及び得られた第2の混練物を冷却後粉砕してカラ
ートナー粒子を得る工程を有するカラートナーの製造方法
であり、

得られたカラートナー粒子中の該顔料粒子は、個数平均
粒径が0.7 μm 以下であり、0.1~0.5 μm の粒
径の顔料粒子を60個数%以上含有し、0.8 μm 以上
の粒径の顔料粒子を10個数%以下含有しており、
該カラートナーは、フローテスターカーブより算出され
る軟化点温度 T_m 85℃乃至120℃を有することを特
徴とするカラートナーの製造方法。

※マゼンタトナー及び該イエロートナーを組合わせて形成
したフルカラー画像であることを特徴とする請求項17
に記載の画像形成方法。

【請求項19】 該カラー画像は、該シアントナー、該
マゼンタトナー及び該イエロートナーに加えてブラック
トナーを組合わせて形成したフルカラー画像であること
を特徴とする請求項17に記載の画像形成方法。

【請求項20】 該シアントナー、該マゼンタトナー及
び該イエロートナーは、いずれも請求項2乃至8のい
ずれかのカラートナーであることを特徴とする請求項17
乃至19のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項21】 下記式(1)

【化7】

【請求項22】 該分散媒は水を含むことを特徴とする
請求項21に記載のカラートナーの製造方法。

【請求項23】 該ペースト顔料は、5~45質量%の
顔料粒子を含有していることを特徴とする請求項21又
は22に記載のカラートナーの製造方法。

【請求項24】 該顔料粒子と該第1の結着樹脂との混
合割合は、10:90~50:50の範囲内であることを
特徴とする請求項21乃至23のいずれかに記載のカ
ラートナーの製造方法。

40 【請求項25】 該第2の混練物は、該乾燥した第1の
混練物、該第2の結着樹脂及び有機金属錯体の混合物を
熔融混練して得られたものであることを特徴とする請求
項21乃至24のいずれかに記載のカラートナーの製造
方法。

【請求項26】 該第1の混練物は、該第1の結着樹脂
と該顔料粒子との熔融混練を5回以上繰り返して得られ
たものであることを特徴とする請求項21乃至24のい
ずれかに記載のカラートナーの製造方法。

50 【請求項27】 該第1の混練物は、該第1の結着樹脂
と該顔料粒子との熔融混練を8回以上繰り返して得られ

たものであることを特徴とする請求項21乃至24のいずれかに記載のカラートナーの製造方法。

【請求項28】 該第1の結着樹脂は85℃～115℃の軟化点温度を有することを特徴とする請求項21乃至27のいずれかに記載のカラートナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真、静電記録及び静電印刷における静電荷像を現像するためのカラートナーに関し、とりわけカラー画像の色再現性が広く、かつ耐オフセット性に優れたカラートナー、該カラートナーを用いた静電荷像現像用現像剤、画像形成装置、画像形成方法及びカラートナーの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、フルカラー複写機が注目されはじめてきた。特にデジタル化されたフルカラー複写機が注目されており、広く市場に展開しつつある。

【0003】フルカラー電子写真法によるカラー画像形成は一般に3原色であるイエロー、マゼンタ、シアンの3色のカラートナー又はそれに黒色を加えた4色を用いて色の再現を行うものである。

【0004】その一般的カラー画像形成方法は、原稿からの光をトナーの色と補色の関係にある色分解光透過フィルターを通して光導電層上に静電潜像を形成する。次いで現像、転写工程を経てトナーは支持体に保持される。前述の工程を順次複数回行い、レジストレーションを合わせつつ、同一支持体上にトナーは重ね合わされ、ただ一回のみの定着によって最終のフルカラー画像が得られる。

【0005】この様な、複数回の現像を行い、定着工程として同一支持体上に色の異なる数種のトナー層の重ね合わせを必要とするカラー電子写真法では、カラートナーが持つべき定着特性は極めて重要な要素である。

【0006】すなわち、定着したカラートナーは、トナー粒子による乱反射を出来る限り抑え、適度の光沢性やつやが必要である。

【0007】トナー層の下層にある異なる色調のトナー層を妨げない透明性を有し、色再現性の広いカラートナーでなければならない。

【0008】これらを満足しうるカラートナーとして、本出願人等は特開昭50-62442号公報、特開昭51-144625号公報及び特開昭59-57256号公報で新規なカラートナー用結着樹脂と着色剤との組み合わせを開示してきた。

【0009】これら記載のカラートナーは、かなりのシャープメルト性を有しており、シリコンオイル塗布が可能なシリコンゴムローラーとの組み合わせにおいて、定着時完全溶解に近い状態までトナー形状が変化し、好ましい光沢性及び色再現性が得られる。

【0010】これらの効果は、トナーの定着特性として、結着樹脂の粘弾性特性における弾性項よりも粘性項を重視することを意味している。

【0011】すなわち、加熱時、トナーはより粘性体として挙動し熱溶解性が増し、光沢性も得られることになる。

【0012】しかし、このような粘性項重視の結着樹脂設計は、必然的に熱溶解時の分子間凝集を低下せしめることになり定着装置通過時、熱ローラーへのトナーの付着性も増すことになる。これらは高温オフセット現象を起こし易くするものである。

【0013】特にシリコンゴムローラーを定着ローラーとして用いる場合、離型用オイル塗布如何によらず繰り返し使用すると、本質的なシリコンゴムローラー表面の離型性の低下ゆえに高温オフセットが発生しやすくなる。シリコンゴムローラーにおいて使用開始初期は、シリコンゴム内部に含浸されたシリコンオイルやローラー表面の平滑性や清浄性のゆえ、ある程度の離型性は維持されうる。しかし、カラー画像のように画像面積が大きく、普通紙の如き支持体上のトナー保持量も、白・黒複写画像に比べて格段に多いカラー複写を、複写し続けると、当然シリコンゴム中のオイルは枯渇し、ローラー表面も荒れた状態となり徐々にローラーの離型性は低下する。この離型性の悪化のスピードは、白・黒複写の数倍に達する。

【0014】さらに、トナー自身も前述のように弾性をほとんど有していないため、耐オフセット効果は低いものである。これらにより、わずかに数千～数万枚後に定着ローラー表面にトナーの被膜や粒状の付着物が形成されることや、熱ローラー通過時画像面のトナー上層部がはぎ取られる。いわゆる高温オフセットが発生する。

【0015】上記の問題点を解決或は軽減すべく種々の方策がトナーで試みられているが、さらなる改良が要望されている。例えば特開昭55-60960号公報、特開昭57-208559号公報、特開昭58-11953号公報、特開昭58-14144号公報及び特開昭60-123852号公報等に記載のごとく、剥離性を増すために、トナー中に離型性成分である低分子量のポリエチレン、ポリプロピレン、ワックス、高級脂肪酸などを添加する方法も行われている。これらの方法は、オフセット防止には効果がある反面、耐オフセットに充分効果を発揮する多量の含有はメインの結着樹脂との相溶性が悪くなり、例えば、カラートナーのOHP画像の透明性が損なわれる；帯電特性が不安定になる；耐久性が低下する；といった悪影響も認められ、充分なものとはいえない。

【0016】特開昭47-12334号公報、特開昭57-37353号公報及び特開昭57-208559号公報においては、エーテル化ビスフェノール単量体と、ジカルボン酸単量体と、3価以上の多価アルコール単量

体及び／又は3価以上の多価カルボン酸単量体とを含む単量体成分とより得られる非線状共重合体よりなるポリエステルをバインダーとして含有するトナーが提案されており、この技術は、エーテル化ビスフェノール単量体とジカルボン酸単量体とよりなるポリエステルを、3価以上の多価アルコール単量体及び／又は3価以上の多価カルボン酸単量体を含む多量の単量体成分により架橋することによって得られるポリエステルをバインダーとして含有させることによりトナーにオフセット防止性能を有せしめたものである。しかしながら、これらのトナーにおいては、その軟化点が若干高く、従って良好な低温定着が困難であるし、さらに、フルカラー複写に用いた場合は耐高温オフセット性に対しては、実用化しうるレベルではあるが、上述のごとく定着性、シャープメルト性に難があるため、該ポリエステルを用いたフルカラートナーの重ね合わせによる混色性や色再現性は充分ではない。特開昭57-109825号公報、特開昭62-78568号公報、特開昭62-78569号公報、さらに本出願人による特開昭59-7960号公報、特開昭59-29256号公報においては、エーテル化ビスフェノール単量体と、長鎖脂肪族炭化水素を導入したジカルボン酸単量体やその他のジカルボン酸単量体と、3価以上の多価アルコール単量体及び／又は3価以上の多価カルボン酸単量体を含む単量体成分とより得られる非線状共重合体であって、その側鎖に炭素数3～22の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリエステルをバインダーとして含有するトナーを開示したが、これらのポリエステル樹脂は高速複写用トナーを目的としたことが主であり、樹脂の粘弾性特性としては、前述した粘性重視ポリエステルとはまったく逆に、弾性を強化し、ローラーへの高温オフセットを著しく低下せしめたものである。そして、定着時、熱ローラーの加圧及び加熱をできる限り高め、トナーを半熔融の状態で転写紙の繊維の間へ押し込み、加圧・加熱定着を行い、該目的を達成しようとするものである。

【0017】それゆえ、カラー複写に必要なトナー層が溶融し連続皮膜を形成し、平滑面を得るということはほとんど出来ず、定着したトナーは、転写紙上で粒子状態で存在し、得られるカラー画像はくすんだものとなり彩度にとぼしい。OHP画像はトナー粒子表面で光が散乱、拡散してしまい、ほとんど光を透過せず、実用的に使用不能となってしまふ。

【0018】本出願人等は特開平2-73366号公報、特開平1-224776号公報において、耐高温オフセット性にすぐれ、かつ、カラー複写に適用可能な新規なポリエステル樹脂を提案したが、該樹脂はなるほど、従来のカラートナー用樹脂よりは勝っているが、定着ローラーへのオフセット防止効果が発揮するのはせいぜい繰り返し複写2～5万枚程度であり、白黒トナーのオフセット防止効果は10万枚以上は充分にあるもの

の、現状では数十万枚の耐刷性、耐オフセット性を有することが要求されることから考えると、性能的にはさらに改善することが好ましい。該ポリエステルは帯電的には低温低湿環境と高温高湿環境の間で帯電量の差が大きく、繰り返し複写後のカラー画像において低温側で濃度が若干低くなる傾向があり、高温側では、トナー飛散やカブリが生ずることもある。

【0019】特開昭62-195676号公報、特開昭62-195678号公報及び特開昭62-195680号公報においては、水酸基価と酸価の比を規定したポリエステル樹脂を開示しているが、これらのポリエステル樹脂もやはり、高速定着用を意図したものであり、本発明者等の検討によると該樹脂を用いたカラートナーは十分な混色性を得る所までは到らなかった。

【0020】特にカラー複写特有の問題として、最低3色のカラートナー、好ましくは4色のカラーバランスが調和して取れていなければならず、一色だけの定着特性や色再現性を論じても意味がなく、この4色のトナーの重ね合わせやバランスを考慮した樹脂の設計、選択が必要である。

【0021】原理的には色の3原色であるイエロー、マゼンタ、シアンの3色が有れば、減色混合法によってほとんどすべての色を再現することが可能のはずであり、それゆえ現在市場のフルカラー複写機は3原色のカラートナーを重ね合わせて用いる構成になっている。これにより理想的にはあらゆる色調をあらゆる濃度範囲で実現できるはずであるが現実的には、トナーの分光反射特性、トナーの重ね合わせ定着時の混合性、彩度の低下などいまだに改良すべき点を有している。

【0022】3色の重ね合わせで黒色を得る場合は、単色カラーよりもさらに3倍のトナー層が転写紙上に形成されることになり、さらに耐オフセット性に対し困難を要する。

【0023】一方、フルカラー複写画像に対するその品質への要求度は、ますます高まりつつある。印刷を見なれた一般ユーザーにとってはフルカラー複写画像はまだ満足出来るレベルではなく、より印刷に近づいたレベル、より写真に近づいたレベルを望んでいる。すなわち、複写画像における広い画像面積でのベタ画像、ハーフトーン画像の均一性、高濃度から低濃度までの広いダイナミックレンジをカバーする画像濃度出力を有するトナー、印刷並の透明性を有するOHP画像及びそれに用いられるトナーの透明性などである。

【0024】これらの要求に答える最短で好ましい方法は、まずトナー中に存在する着色剤の分散性を向上せしめることである。

【0025】特開昭61-117565号公報及び特開昭61-156054号公報には、溶剤に結着樹脂、着色剤及び荷電制御剤などをあらかじめ溶解し、該溶剤を除去しトナーを得る方法が開示されているが；これらは

荷電制御剤の分散性の制御が難しい事；溶剤が最終製品であるトナーに残存し好ましくない臭気を与える事；の如き問題点を有している。

【0026】特開昭61-91666号公報にはハロゲン系溶剤を用いたトナー製造方法が開示されているが、ハロゲン系溶剤は極性が強い為、使用される着色剤が制限されるなどの不具合がある。

【0027】特開平4-39671号公報、特開平4-39672号公報及び特開平4-242752号公報では、ニーダー中で加熱及び加圧を加えながらトナーを製造する方法が開示されているが、該方法はなるほど着色剤の分散には好ましいが、トナーを構成する結着樹脂の分子鎖が強力な混練負荷によって切断され、高分子中の部分的低分子量化が促進されることになる。そのため定着工程での高温オフセットが発生しやすくなる。とりわけカラー複写に於ては、3色又は4色のトナーが層状に積層されたものを定着するため、耐高温オフセットのラチチュードは白黒トナーの場合よりはるかにきびしく、高分子中のわずかな分子切断が容易に高温オフセットを生ずる原因となる。

【0028】特開平5-34978号公報には、樹脂と顔料の水性プレスケーキとを混練機に仕込み、加熱混練して顔料の樹脂への分散を達成しているが、該方法はなるほど顔料の分散には好ましいが、樹脂の特性に関しては一切ふれておらず、本発明のごとき定着性、耐オフセット性ばかりでなく混練時に顔料の分散性を向上させるべく設計された樹脂を用いて高度に顔料の分散性を上げ、目的とする顔料分散粒径にせしめ、これまで難しいとされてきた耐オフセット性と定着性の両立、そして色再現性の向上を同時に達成するという本発明のトナーとは発明の内容が異なる。

【0029】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、良好な定着性及び混色性を有するカラートナー、該カラートナーを有する二成分系現像剤、該カラートナーを有する画像形成装置、該カラートナーを用いた画像形成方法及び該カラートナーの製造方法を提供することである。

【0030】さらに、本発明の目的は、充分な摩擦帯電性を有するカラートナー、該カラートナーを有する二成分系現像剤、該カラートナーを有する画像形成装置、該カラートナーを用いた画像形成方法及び該カラートナーの製造方法を提供することである。

【0031】さらにまた、本発明の目的は、画像品質を著しく高めることが可能な光沢性が高いカラートナー、該カラートナーを有する二成分系現像剤、該カラートナーを有する画像形成装置、該カラートナーを用いた画像

形成方法及び該カラートナーの製造方法を提供することである。

【0032】さらにまた、本発明の目的は、高温オフセットが十分に防止され、定着可能温度域が広いカラートナー、該カラートナーを有する二成分系現像剤、該カラートナーを有する画像形成装置、該カラートナーを用いた画像形成方法及び該カラートナーの製造方法を提供することである。

【0033】さらにまた、本発明の目的は、繰り返しの定着通紙によっても耐オフセット性が維持され、定着ローラーへの巻き付きが発生し難いカラートナー、該カラートナーを有する二成分系現像剤、該カラートナーを有する画像形成装置、該カラートナーを用いた画像形成方法及び該カラートナーの製造方法を提供することである。

【0034】さらにまた、本発明の目的は、現像器内、すなわち現像スリーブ、ブレード、塗布ローラの如き部品へのトナー融着が生じ難いカラートナー、該カラートナーを有する二成分系現像剤、該カラートナーを有する画像形成装置、該カラートナーを用いた画像形成方法及び該カラートナーの製造方法を提供することである。

【0035】さらにまた、本発明の目的は、感光体表面にフィルミングが生じ難いカラートナー、該カラートナーを有する二成分系現像剤、該カラートナーを有する画像形成装置、該カラートナーを用いた画像形成方法及び該カラートナーの製造方法を提供することである。

【0036】さらにまた、本発明の目的は、着色剤の分散性が良好なカラートナー、該カラートナーを有する二成分系現像剤、該カラートナーを有する画像形成装置、該カラートナーを用いた画像形成方法及び該カラートナーの製造方法を提供することである。

【0037】さらにまた、本発明の目的は、着色力が高く、高画像濃度が得られるカラートナー、該カラートナーを有する二成分系現像剤、該カラートナーを有する画像形成装置、該カラートナーを用いた画像形成方法及び該カラートナーの製造方法を提供することである。

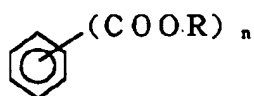
【0038】さらにまた、本発明の目的は、彩度が高く透明性にすぐれたカラートナー、該カラートナーを有する二成分系現像剤、該カラートナーを有する画像形成装置、該カラートナーを用いた画像形成方法及び該カラートナーの製造方法を提供することである。

【0039】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、少なくとも着色剤及び下記式(1)

【0040】

【化8】



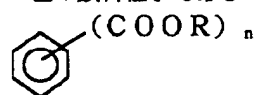
式中、 n は3以上の整数であり、 R は水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基または炭素数6～18のアリール基であり、それぞれの置換基の R は同じ又は異なる。

で示される化合物またはその酸無水物を用いて合成された非線状ポリエステル樹脂を含有するカラートナー粒子を有するカラートナーであって、該着色剤は、顔料粒子で形成されており、該カラートナー粒子中の該顔料粒子は、個数平均粒径が $0.7\mu\text{m}$ 以下であり、 $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ の粒径の顔料粒子を60個数%以上含有し、 $0.8\mu\text{m}$ 以上の粒径の顔料粒子を10個数%以下含有しており、該カラートナーは、フローテスターカーブより算出される軟化点温度 $T_m 85^\circ\text{C}$ 乃至 120°C を有することを特徴とするカラートナーに関する。

【0041】また、本発明は、上記カラートナー及びキャリアを有する二成分系現像剤に関する。

【0042】また、本発明は、静電荷像を保持するための潜像保持体、及び該潜像保持体の静電荷像を現像するための現像装置を有する画像形成装置において、該現像装置は、(1)非磁性一成分系現像剤を保有する現像剤容器、(11)該現像剤容器に保有されている該非磁性一成分系現像剤を担持するための現像剤担持体、及び(111)該現像剤担持体上に該非磁性一成分系現像剤を薄層に塗布するための現像剤塗布部材を有しており、該非磁性一成分系現像剤は、上記カラートナーを有することを特徴とする画像形成装置に関する。

【0043】また、本発明は、記録材上にシアントナー、マゼンタトナー及びイエロートナーの少なくとも1色のカラートナーを用いてカラートナー画像を形成する工程、及び形成されたカラートナー画像を記録材に加熱定着してカラー画像を得る工程を有するカラー画像形成方法において、該シアントナー、マゼンタトナー及びイエロートナーは、各々、着色剤がシアン色の顔料粒子、マゼンタ色の顔料粒子及びイエロー色の顔料粒子である*



式中、 n は3以上の整数であり、 R は水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基または炭素数6～18のアリール基であり、それぞれの置換基の R は同じ又は異なる。

で示される化合物またはその酸無水物を用いて合成された非線状ポリエステル樹脂を有しており、かつ着色剤を形成する顔料粒子が後述の如く特定の優れた分散粒径を示している時、はじめて耐オフセット性に悪影響を及ぼすことなく、かつ色再現性の高い、カラートナーを提供できることを見出したものである。

*上記カラートナーであることを特徴とするカラー画像形成方法に関する。

10 【0044】更に、本発明は、上記式(1)で示される化合物またはその酸無水物を用いて合成された非線状ポリエステル樹脂を有する第1の結着樹脂と、分散媒及び該分散媒に対して不溶性の顔料粒子5～50質量%を含有するペースト顔料とを非加圧下で混合しながら加熱する工程；該ペースト顔料中の顔料粒子を加熱されている第1の結着樹脂に分配又は移行させる工程；該第1の結着樹脂及び該顔料粒子を熔融混練して第1の混練物を得る工程；得られた第1の混練物を乾燥する工程；乾燥した第1の混練物及び第2の結着樹脂を少なくともも有する混合物を熔融混練して第2の混練物を得る工程；及び得られた第2の混練物を冷却後粉碎してカラートナー粒子を得る工程を有するカラートナーの製造方法であり、得られたカラートナー粒子中の該顔料粒子は、個数平均粒径が $0.7\mu\text{m}$ 以下であり、 $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ の粒径の顔料粒子を60個数%以上含有し、 $0.8\mu\text{m}$ 以上の粒径の顔料粒子を10個数%以下含有しており、該カラートナーは、フローテスターカーブより算出される軟化点温度 $T_m 85^\circ\text{C}$ 乃至 120°C を有することを特徴とするカラートナーの製造方法に関する。

30 【0045】

【発明の実施の形態】本発明者らは、トナーの定着性、色再現性、ハイライト再現性、帯電安定性、クリーニング性、転写性について鋭意検討したところ、結着樹脂が下記式(1)

【0046】

【化9】

50 【0047】すなわち、本発明に係る結着樹脂は、弱い架橋構造を有するポリエステル樹脂を有しており、好ましくは、ジオール成分と、ジカルボン酸成分とが繰り返した線状重合体鎖中に規則的に3価以上の多価カルボン酸成分を架橋性モノマー成分として導入した弱い架橋構造を有するポリエステルである。但し、その弱い架橋構造

造ではあるが、重合体全体は一つの3次元ポリマーとして構成されており、単なる線状重合体の混合物よりは、はるかに耐オフセット性が向上する。上記結着樹脂の架橋のレベルは、結着樹脂の熱による容易な可動性を妨げない範囲内でもあり、しかもモノマー成分の組成及び量を限定することにより、混色性、色再現性の良いフルカラー画像が得られる様にもなった。とはいえ、やはり通常のシャープメルト性の線状重合体と比較すると、どうしても色再現性に若干の差が生じていた。

【0048】それゆえ本発明においては、色再現性、混色性を高めるべく着色剤を高度に分散させ、すなわちカラートナー粒子中の顔料粒子は、個数平均粒径0.7 μm 以下を有し、0.1~0.5 μm の粒径を有する顔料粒子を60個数%以上含有し、0.8 μm 以上の粒径を有する顔料粒子を10個数%以下含有する様、顔料粒子の分散粒径をコントロールすることによって、耐オフセット性向上と色再現性、混色性との両立を達成することができたものである。

【0049】本発明者らはトナー中の顔料粒子が均一に分散され、かつ上述の如き分散粒径がコントロールされている時に限り、前記結着樹脂から構成されるトナーを重ね合わせて用いてもあらゆる色調の再現を可能とし、理想的な減色混合法による色調を様々な濃度領域で実現できることを見出したものである。

【0050】すなわち、カラートナー粒子中の顔料粒子の個数平均粒径が0.7 μm より大きい時は、基本的に充分に分散されていない顔料粒子が多く存在していることを意味し、これでは色再現性及びトランスベアレンシーフィルムの透明性が良好ではなく、さらに、トナー中の顔料粒子が不均一な状態で凝集体として存在していると、トナー粒子間での帯電のバラツキが顕著となり、いわゆるトリボ分布はブロードなものになってしまう。これでは目的とする高品位なフルカラー画像は得られない。

【0051】さらに、本発明において、カラートナー中の顔料粒子は、0.1~0.5 μm の粒径の顔料粒子を60個数%以上含有していることにも特徴がある。

【0052】すなわち、これまでは、着色剤の分散粒径が論じられる時は、どうしても平均粒径のみ重要視されてきたが、本発明者らの検討では、カラートナー粒子中に分散している顔料粒子の分散粒度分布が色再現性向上のためには極めて重要であることを見出したものである。

【0053】より具体的に説明すると、顔料粒子の分散粒径がブロードである時はどうしてもトナー粒子間同士での着色剤の分散の程度に大きな差が生じてしまい、これではいくら平均粒径を小さくしても、充分に分散されていない比較的大きめの着色剤粒子による光の乱反射が避けられず、目的とする色再現が達成できない。特にマゼンタ、シアン、イエローの3色重ね合わせによる減色

混合法においては、着色剤の有する分光反射特性を最大限に引き出せる様、極力シャープな分散粒径分布を有していることが望ましい。

【0054】基本的に0.1 μm より小さい微小粒径の顔料粒子は、光の反射、吸収特性に悪影響を及ぼさないと考えられ、良好な色再現性と優れたトランスベアレンシーフィルムの透明性を提供する。一方、0.5 μm より大きな粒径の顔料粒子が多く存在していると、どうしても投影画像の明るさ及び彩かさが低下してしまう。

【0055】よって本発明においては、0.1~0.5 μm の粒径の顔料粒子を60個数%以上、好ましくは65個数%以上、より好ましくは70個数%以上含有していることが良い。

【0056】さらに本発明においては、0.8 μm 以上の粒径の顔料粒子を10個数%以下含有していることを特徴とし、基本的には0.8 μm 以上の粒子は少ない方が好ましい。0.8 μm 以上の大きな粒径の顔料粒子が10個数%より多く含有している場合には、特に表面近傍にこのような大きな粒径の顔料粒子が多く存在していると、どうしてもトナー表面からの脱離が避けられず、カブリ、ドラム汚染、クリーニング不良といった種々の問題を引き起こす。さらにこのようなカラートナーを二成分系現像剤として用いる時は、キャリア汚染といった問題も引き起こし、長期の耐久において安定した画像が得られなくなってしまう。当然良好な色再現性も望めないし、均一な帯電性も得られない。

【0057】次に本発明の目的を達成する、顔料粒子の分散方法について説明する。

【0058】本発明のカラートナーにおいては、従来のごとく高温で、もしくは加圧下で混練するという通常の方法では、容易に分子鎖が切断され、耐オフセット性の向上と、フルカラー画像の高画質化というカラートナー設計上の意図した効果を十分に発揮することができない。

【0059】本発明において、前述の如きカラートナー粒子中の顔料粒子の特定の分散状態を達成するには、第1の結着樹脂と、分散媒及び分散媒に対して不溶性の顔料粒子5~50質量%を含有するペースト顔料とを、混練機または混合機に仕込み、非加圧下で混合しながら加熱して第1の結着樹脂を熔融させ、ペースト顔料すなわち液相中の顔料を加熱されている第1の結着樹脂すなわち熔融樹脂相に分配もしくは移行させた後、第1の結着樹脂及び顔料粒子を熔融混練し、液体分を除去蒸発させて乾燥し、第1の結着樹脂および顔料粒子を有する第1の混練物を得、次いで第1の混練物に第2の結着樹脂さらに必要に応じて電荷制御剤の如き添加物等を加えた混合物を、加熱熔融混練して第2の混練物を得、得られた第2の混練物を冷却後粉碎してトナー化することが好ましい。

【0060】本発明において、上記ペーストとは、顔料

粒子製造工程において該顔料粒子がただの一度も乾燥工程を経ずに存在している状態を指す。換言すれば、顔料粒子がほぼ一次粒子の状態ですべてのペーストに対して5～50質量%存在している状態である。ペースト中の残りの50～95質量%は若干の分散剤、助剤などと共に大部分の揮発性の液体が占めている。該揮発性の液体は、一般の加熱によって蒸発する液体であれば特に何ら限定するものではないが、本発明において特に好ましく用いられ、エコロジ的にも好ましく用いられる液体は水である。

【0061】本発明において、不溶性の顔料粒子とは、ペースト中の揮発性の液体である分散媒に不溶の顔料粒子であり、ペースト中に分散しているものである。例えば揮発性液体に水を選択した場合は、水に不溶の顔料粒子は全て不溶性の顔料粒子である。

【0062】本発明に用いられるペースト顔料は、水不溶性の顔料粒子を5～50質量%、より好ましくは5～45質量%含有していることが良い。不溶性顔料の含有量が50質量%を超える場合には、樹脂への分散効率が低く、混練温度を高く、もしくは混練時間を長く設定しなくてはならない。さらには混練装置に強力なスクレーパーやパドル構成が必須となり、これでは、高分子鎖切断を引き起こし易くなってしまふ。

【0063】逆にペースト顔料が固形分で5質量%より少ない不溶性顔料を含有している時は、目的とする顔料コンテンツを得るためには、ペースト顔料を装置に多量に投入せざるを得ず、装置の大型化が避けられない。さらに、5質量%未満では、第一の混練時以後の工程での水除去の工程を強化して、水を完全に飛ばさなくてはならなくなり結果的に樹脂に大きな負荷を与えてしまうことになる。

【0064】ペースト顔料と樹脂とを混練もしくは混合する際は、固形分換算での顔料と樹脂との割合が10:90～50:50、好ましくは15:85～45:55が良い。

【0065】樹脂に対する顔料の割合が10質量%より小さい時は、ペースト顔料に対して多量の樹脂を混練機に仕込まねばならず、混練物中で顔料の偏析が起こり易く、これを均一系に持つていくためには、混練時間を長く設定せざるを得ない。これでは樹脂に余計な負荷をかけてしまい、目的とする樹脂特性が得られなくなってしまう。

【0066】樹脂に対する顔料の割合が50質量%より多い時は、液相中の顔料粒子の樹脂への移行がスムーズに行なわれず、加えて、顔料粒子の移行後の熔融混練時においても、混練物は均一な熔融状態を示さずに結果的に高い分散性が得られない。

【0067】前述の如きカラートナー粒子の顔料粒子の特定の分散状態を達成する具体的手段としては、第1の混練物と第2の結着樹脂を少なくとも有する混合物を溶

融混練して第2の混練物を得る際に、有機金属錯体を用いて、第1の結着樹脂としての特定の非線状ポリエステル樹脂を金属架橋させて第2の混練物に十分なシェアがかかる状態で混練を行なうことが好ましいが、この有機金属錯体を用いず混練機の混練条件を例えば、混練機の設定、混練温度を下げる等の手段をとることによって、第2の混練物に十分なシェアがかかる状態で混練を行なうことも可能である。しかしながら、顔料粒子を小径化し、さらに均一に分散せしめて、顔料の分散粒径までもシャープに持つていくためには、前者の方法がより好ましい。

【0068】さらに、前述の如きカラートナー粒子中の顔料粒子の特定の分散状態を達成する手段としては、上記のペースト顔料を用いる方法に代えて、乾燥粉末状の顔料粒子を用いて第1の結着樹脂と顔料粒子とを熔融して第1の混練物を得る工程において、混練を従来よりもより充分に行なうために、混練回数をより多数回、具体的には、5回以上、好ましくは8回以上繰り返して行なうことも可能である。

【0069】しかしながら、混練回数を増やすことによって顔料粒子の分散性を向上させた場合には、第1の結着樹脂に機械的ストレスがかかることから、第1の結着樹脂における分子鎖の切断が生じ易く、トナーの保存安定性が低下したり、多数枚の耐久で定着ローラーヘー部トナーが持つていかれやすくなるという弊害も生じてくる。よって、画像形成の多数枚耐久性の点で、ペースト顔料を用いる前述の方法が乾燥粉末状の顔料粒子を用いる上記の方法よりも好ましい。

【0070】本発明においては、第一の混練工程を非加圧下で行なうため、結着樹脂のフローテスターカーブより算出される軟化点温度 T_m が85℃～115℃であることが良い。

【0071】結着樹脂の軟化点温度 T_m が115℃より高いと、本発明の如き、非加圧下で分散させる工程において、樹脂の溶解が不充分となり、ペースト顔料の水相から溶融樹脂相への分配もしくは移行がスムーズに起こらず、先述したような分散粒径にまで至らない。さらに、 T_m が115℃より高い樹脂では耐オフセット性に優れるものの、定着設定温度を高くせざるを得ないし、また、仮に顔料の分散の程度をコントロールできたとしても、画像部での表面平滑性が大幅に低下してしまい、高い色再現性は望めない。

【0072】 T_m が85℃より低い樹脂では、確かに混練工程がスムーズに進行するものの、得られるトナーは耐ブロッキング性が弱く、たとえ3次元構造のポリエステルではあっても、高い耐オフセット性は望めなくなってしまう。

【0073】本発明において非加圧下で溶融混練する理由は、加圧下ではペースト顔料中の液体、たとえば水が、ポリエステル樹脂を激しく攻撃し、加水分解反応を

19

一部引き起こしたり、あるいはまた樹脂の変質を引き起こす可能性もあり、これでは、弱い架橋構造を有する結着樹脂を用いたことによる効果が得られなくなってしまうこともある。よって本発明においては、非加圧下で第1の結着樹脂とペースト顔料との熔融混練を行なうことが好ましい。

【0074】本発明に用いる混練装置としては、加熱ニーダー、一軸押し出し機、二軸押し出し機、ニーダーなどが挙げられ、特に好ましくは、加熱ニーダーが挙げられる。

【0075】本発明のカラートナーは上述のように、耐オフセット性とフルカラー高画質の両者を満足しうる結着樹脂を用いると共に、カラートナー製造工程において該結着樹脂の特性を維持しつつ、着色剤を結着樹脂中へ効率よく、効果的に高分散させることによって先述したような目的を達成出来たものである。

【0076】本発明のカラートナーは、フローテスターカーブより、算出される軟化点温度 T_m が $85^{\circ}\text{C} \leq T_m \leq 120^{\circ}\text{C}$ であることにも特徴がある。

【0077】トナーの軟化点温度 T_m が 120°C より高い時は、耐オフセット性に優れるものの、定着設定温度を高くせざるを得ないし、また、仮に顔料の分散の程度をコントロールできたとしても、画像部での表面平滑性が大幅に低下してしまい、高い色再現性は望めなくなってしまう。

【0078】トナーの T_m が 85°C より低い時は、確かに定着画像表面の平滑性は高く見た感じの鮮やかさはあるものの、耐久においてオフセットが発生しやすくなる。さらに耐保存安定性が乏しく、現像器内でのトナー融着といった新たな問題も懸念される。よってカラートナーの軟化点温度 T_m は $85^{\circ}\text{C} \leq T_m \leq 120^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $90^{\circ}\text{C} \leq T_m \leq 115^{\circ}\text{C}$ が良い。

【0079】従って、本発明のカラートナーにおいては、カラートナーの軟化点温度 T_m が 85°C 乃至 120°C を有することに加えて、カラートナーの結着樹脂として前述の特定の非線状ポリエステル樹脂を用い、かつカラートナー粒子中の顔料粒子の良好な特定の分散状態を有することにより、従来のカラートナーよりも顔料粒子の分散性が優れているため、従来の定着温度よりも低い定着温度でカラートナー画像の定着を行なって定着カラ

20

一画像のグロス値を低く設定しても、従来と同等又はそれ以上の良好な色再現性及びトランスペアレンシーフィルムに定着したカラー画像の透明性を有するものである。

【0080】本発明の目的に適合する顔料粒子としては従来公知の有彩色及び黒色～白色の顔料が挙げられる。中でも特に親油性の高い有機顔料が好ましい。

【0081】たとえば、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、ベンジジンオレンジG、パーマネントレッド4R、ウオッチングレッドカルシウム塩、ブリリアントカーミン3B、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルーBCが挙げられる。

【0082】好ましくは、ポリ縮合アゾ系、不溶性アゾ系、キナクリドン系、イソインドリノン系、ペリレン系、アントラキノン系、銅フタロシアニン系の如き高耐光性の顔料が良い。

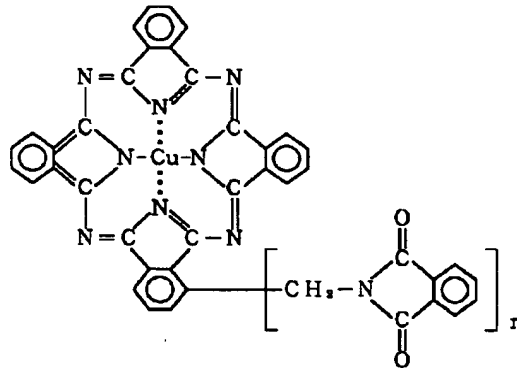
【0083】特に好ましいマゼンタ色の顔料としては、C. I. ピグメントレッド1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 37, 38, 39, 40, 41, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 60, 63, 64, 68, 81, 83, 87, 88, 89, 90, 112, 114, 122, 123, 146, 150, 163, 184, 185, 202, 206, 207, 209, 238; C. I. ピグメントバイオレット19; C. I. バットレッド1, 2, 10, 13, 15, 23, 29, 35が挙げられる。

【0084】特に好ましいシアン色の顔料としては、C. I. ピグメントブルー2, 3, 15, 16, 17; C. I. バットブルー6; C. I. アシッドブルー45又は下記式(2)で示される構造を有するフタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1～5個置換した銅フタロシアニン顔料が挙げられる。

【0085】

【化10】

21
式(2)



22

$n = 1 \sim 5$

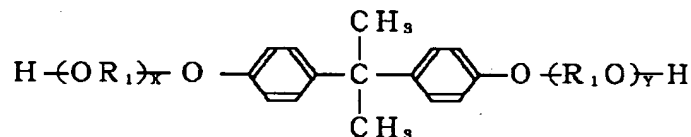
【0086】特に好ましいイエロー色の顔料としてはC. I. ピグメントイエロー-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 23, 65, 73, 74, 81, 83, 93, 95, 97, 98, 109, 117, 120, 137, 138, 139, 147, 151, 154, 167, 173, 180, 181, 183, C. I. バットイエロー-1, 3, 20が挙げられる。

【0087】本発明においては、上記の着色剤の公知の製造工程におけるろ過工程前の顔料スラリーから、ただの一度も乾燥工程を経ずして得られたペースト状顔料が一度乾燥させた粉末の顔料粒子を水系にもどしてペースト状にしたものよりも好ましい。

【0088】イエロー色の顔料の含有量としては、OH Pフィルムの透過性に対し敏感に反映するイエロートナーについては、結着樹脂100質量部に対して12質量部以下であり、好ましくは0.5~7質量部が好ましい。

【0089】12質量部以上であると、イエローの混合色であるグリーン、レッド、また画像としては人間の肌色の再現性に劣る。

式(3)



【0094】(式中、 R_1 は炭素数2から5のアルキレン基であり、 X, Y は正数であり、 $2 \leq X+Y \leq 6$)で表わされるジオールであり、例えば、ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(13)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが挙げられる。

【0095】その他の2価のアルコールとしては、例え

*【0090】その他のマゼンタトナー及びシアントナーについては、マゼンタ色の顔料又はシアン色の顔料の含有量は、結着樹脂100質量部に対しては15質量部以下、より好ましくは0.1~9質量部が好ましい。

【0091】本発明において、好ましく用いられるポリエステル樹脂を構成する2価の酸成分としては、例えば、芳香族系ジカルボン酸類としてはテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジフェニル-P・P'-ジカルボン酸、ナフタレン-2・7-ジカルボン酸、ナフタレン-2・6-ジカルボン酸、ジフェニルメタン-P・P'-ジカルボン酸、ベンゾフェノン-4・4'-ジカルボン酸、1・2-ジフェノキシエタン-P・P'-ジカルボン酸が使用でき、それ以外の酸としては、マレイン酸、フマル酸、グリタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、マロン酸、アジピン酸、メサコン酸、イタコン酸、シトラコン酸、セバチン酸、これらの酸の無水物、低級アルキルエステルが使用できる。

【0092】2価のアルコールとしては、下記式(3)

【0093】

【化11】

*

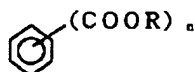
ばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオールの如きジオール類、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、及びビスフェノールA、水素添加ビスフェノールAが挙げられる。

【0096】本発明に係る非線状ポリエステル樹脂は、先述したように下記式(1)

【0097】

【化12】

23
式(1)



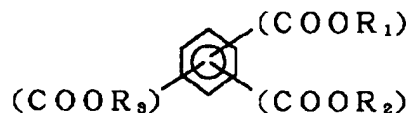
(式中、nは3以上の整数であり、Rは水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基または炭素数6～18のアリール基であり、それぞれの置換基のRは同じ又は異なる。)

で示される化合物またはその酸無水物を必須成分とする * 式(4)～(8)で示すものが挙げられる。
ことにも特徴がある。 [0099]

【0098】上記の化合物としては、具体的には、下記*

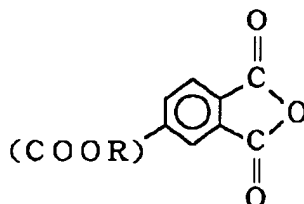
[化13]

式(4)



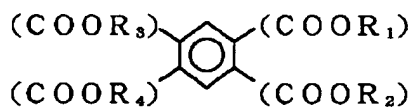
(式中、R₁、R₂及びR₃は水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基または炭素数6～18のアリール基であり、R₁、R₂及びR₃は同じ又は異なる。)

式(5)



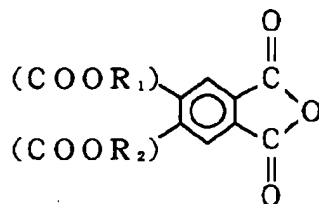
(式中、Rは水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基または炭素数6～18のアリール基である。)

式(6)



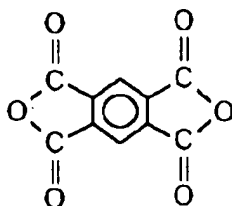
(式中、R₁、R₂、R₃及びR₄は水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基または炭素数6～18のアリール基であり、R₁、R₂、R₃及びR₄は同じ又は異なる。)

式(7)



(式中、R₁及びR₂は水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基または炭素数6～18のアリール基であり、R₁及びR₂は同じ又は異なる。)

式(8)



上記の化合物としてはトリメリット酸、1, 2, 4-トリカルボン酸トリn-エチル、1, 2, 4-トリカルボ

ン酸トリ n -ブチル、1, 2, 4-トリカルボン酸トリ n -ヘキシル、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリイソブチル、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリ n -オクチル、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリ2-エチルヘキシルが使用できる。但し何らこれに制限されるものではない。

【0100】本発明のポリエステル樹脂においては、例えば n -ドデセニル基、イソドデセニル基、 n -ドデシル基、イソドデシル基、イソオクチル基、を有したマレイン酸、フマル酸、グルタル酸、コハク酸、マロン酸、アジピン酸の如きアルキルもしくはアルケニル置換基を有する酸及び／又は、エチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 5-ペンチレングリコールの如きアルコールを含んでいても良い。

【0101】本発明のトナーに用いるポリエステル樹脂を得るための製造方法としては、例えば以下のごとくの方法による。

【0102】まず線状の縮合体を形成せしめ、その過程で目標の酸価、水酸基価の1.5～3倍となるように分子量を調整し、かつ分子量が均一となるように従来よりもゆっくり、かつ徐々に縮合反応が進むように、例えば
(i) 従来よりも低温かつ長時間反応せしめる、
(i i) エステル化剤を減少せしめる、
(i i i) 反応性の低いエステル化剤を用いる、又は、
(i v) これらの方法を組み合わせて用いる、などにより、反応を制御する。その後、その条件下で架橋酸成分、及び必要に応じてエステル化剤をさらに加え、反応せしめ3次元縮合体を形成せしめる。さらに昇温し、分子量分布が均一になるようにゆっくり、長時間反応せしめ、架橋反応を進め、水酸基価または酸価またはMI値が目標値まで低下した時反応を終了し、ポリエステル樹脂を得る。

【0103】本発明のカラートナーは、負帯電性或いは正帯電性に限定されるものではない。負帯電性トナーとする場合は、特に負荷電特性を安定化させる目的で荷電制御剤を添加することが好ましい。負荷電制御剤としては、例えば、アルキル置換サリチル酸の金属錯体（例えば、ジーターシャリーブチルサリチル酸のクロム錯体又は亜鉛錯体）の如き有機金属錯体が挙げられる。

【0104】正帯電性のトナーとする場合には、正帯電性を示す荷電制御剤として、ニグロシンやトリフェニルメタン系化合物、ローダミン系染料、ポリビニルピリジンを用いることができる。カラートナーを作製する場合には、正帯電性を示すメタクリル酸ジメチルアミノメチルの如き含アミノカルボン酸エステル類をモノマーとして0.1～40mol%、好ましくは1～30mol%含有させた結着樹脂を用いるか、或はトナーの色調に影響を与えない無色又は淡色の正荷電制御剤を用いることが好ましい。

【0105】添加方法に関しては、特に何ら限定するも

のではない。

【0106】本発明のカラートナーは、カラートナー粒子及び外添剤の混合物によって構成されていることが良く、この外添剤としては、例えば、トナーの流動性を向上させるための、流動性向上剤が挙げられる。流動性向上剤としては、着色剤含有樹脂粒子に添加することにより、添加前に比べて流動性が増加し得るものであれば、どのようなものでも使用可能である。

【0107】例えば、フッ化ビニリデン微粉末、ポリテトラフルオロエチレン微粉末の如きフッ素系樹脂粉末；ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸鉛等の如き脂肪酸金属塩；酸化チタン粉末、酸化アルミニウム粉末、酸化亜鉛粉末の如き金属酸化物または、上記金属酸化物を疎水化処理した粉末；及び湿式製法シリカ、乾式製法シリカの如きシリカ微粉末または、それらシリカにシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコーンオイルの如き処理剤により表面処理を施した表面処理シリカ微粉末が挙げられる。

【0108】本発明のカラートナーは、二成分系現像剤又は一成分系現像剤として用いることが可能である。

【0109】本発明のカラートナーを二成分系現像剤として用いる場合は、使用されるキャリアとしては、例えば表面酸化または未酸化の鉄、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類の如き金属及びそれらの合金または酸化物及び磁性フェライトなどが使用できる。またその製造方法として特別な制約はない。

【0110】上記キャリアの表面を樹脂で被覆する系は、特に好ましい。その方法としては、樹脂等の被覆材を溶解剤中に溶解もしくは懸濁せしめて塗布しキャリアに付着せしめる方法、単に被覆材の粉体をキャリアと混合して被覆する方法の如き、従来公知の方法がいずれも適用できる。

【0111】キャリア表面への固着物質（被覆材）としてはトナー材料により異なるが、例えばポリテトラフルオロエチレン、モノクロロトリフルオロエチレン重合体、ポリフッ化ビニリデン、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ニグロシン、アミノアクリレート樹脂、塩基性染料及びそのレーキ、シリカ微粉末、アルミナ微粉末、ジアルキルサリチル酸の金属錯体または金属塩を単独或は複数用いるのが適当である。

【0112】上記の化合物（固着物質）の処理は、キャリアが前記条件を満足するよう適宜決定すれば良いが、一般的には総量でキャリアに対し0.1～30質量%（好ましくは0.5～20質量%）が良い。

【0113】これらキャリアの平均粒径は20～100 μ m、好ましくは25～70 μ m、より好ましくは25～65 μ mを有することが良い。

【0114】特に好ましい態様としては、Cu-Zn-Feの3元系のフェライトであり、その表面をフッ素系

樹脂とスチレン系樹脂の如き樹脂の単独又は組み合わせ、例えばポリフッ化ビニリデンとスチレン-メチルメタアクリレート樹脂、ポリテトラフルオロエチレンとスチレン-メチルメタアクリレート樹脂；フッ素系共重合体；などを単独で又は適時好ましい比率の混合物としたもので、0.01～5質量%、好ましくは0.1～1質量%コーティングしたものが好ましい。

【0115】本発明のトナーと混合して二成分現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中のトナー濃度として、1質量%～15質量%、好ましくは2質量%～13質量%にすると通常良好な結果が得られる。トナー濃度が1質量%未満では画像濃度が低くなり、15質量%を超えるとカブリや機内飛散を増加せしめ、現像剤の耐用寿命を短縮しがちである。

【0116】本発明のカラートナーを非磁性一成分系現像剤として用いる場合は、前記の磁性キャリアごときものは使用せずに、前記流動性向上剤、などを適時添加して用いる。

【0117】次に本発明のカラートナーを有する非磁性一成分系現像剤を用いた画像形成装置について説明する。

【0118】本発明の画像形成装置は、静電荷像を保持するための潜像保持体及び該静電保持体の静電荷像を現像するための現像装置を有しており、該現像装置は、

(1) 本発明のカラートナーを有する非磁性一成分系現像剤を保有する現像剤容器、(11) 該現像剤容器に保有されている非磁性一成分系現像剤を担持するための現像剤担持体及び(111) 該現像剤担持体上に該非磁性一成分系現像剤を薄層に塗布するための現像剤塗布部材を有するものである。

【0119】本発明の画像形成装置に関して、図1に示す非磁性一成分系現像剤を用いる現像装置の一具体例の概略説明図を用いて説明する。

【0120】潜像保持体1において、潜像形成は図示しない電子写真プロセス手段または静電記録手段により成される。現像剤担持体2は、アルミニウムあるいはステンレスの如き金属からなる非磁性スリーブからなる。非磁性一成分系現像剤は現像剤容器としてのホッパー3に貯蔵されており、供給ローラー4により現像剤担持体2上へ供給される。供給ローラー4は現像後の現像剤担持体2上の現像剤のはぎ取りも行っている。現像剤担持体2上に供給された現像剤は現像剤担持体2に弾性的に圧接する現像剤塗布部材としての現像剤塗付ブレード5によって均一かつ薄層に塗付される。現像剤塗付ブレード5と現像剤担持体2との当接圧力は、スリーブ母線方向の線圧として、3～250g/cm、好ましくは10～120g/cmが有効である。当接圧力が3g/cmより小さい場合、現像剤の均一塗付が困難になり、現像剤の帯電量分布がブロードになり、カブリや飛散の原因となりやすい。当接圧力が250g/cmを超えると、ト

ナー粒子に大きな圧力がかかるために、トナー粒子どうしが凝集したり、あるいは粉碎されやすく好ましくない。当接圧力を3～250g/cmに調整することで小粒径トナー粒子の凝集を良好にほぐすことが可能になり、現像剤の摩擦帯電量を瞬時に立ち上げることが可能になる。現像剤塗付ブレード5は、所望の極性に現像剤を帯電するに適した摩擦帯電系列の材質のものをを用いることが好ましい。

【0121】本発明において、現像剤塗布ブレードは、シリコンゴム、ウレタンゴム、スチレン-ブタジエンゴムの如きゴムから形成された弾性ブレードが好適である。導電性ゴムを使用すれば、トナーが過剰に摩擦帯電するのを防ぐことができ好ましい。更に必要に応じて、ブレード5の表面コートを行ってもよい。特に、ネガトナーとして使用する場合、ポリアミド樹脂の如き正帯電性樹脂をコートするのが好適である。

【0122】ブレード5により現像剤担持体2上に現像剤を薄層コートするシステムにおいては、充分な画像濃度を得るために、現像剤担持体2上の現像剤層の厚さを現像剤担持体2と潜像保持体1との対向空隙長よりも薄くし、この空隙に交番電場を印加することが好ましい。図1に示すバイアス電源6により、現像剤担持体2と潜像保持体1間に交番電場または交番電場に直流電場を重畳した現像バイアスを印加することにより、現像剤担持体2上から潜像保持体1上の現像剤の移動を容易にし、更に良質の画像を得ることができる。

【0123】次に本発明のフルカラー画像形成方法に関して説明する。

【0124】本発明のカラー画像形成方法は、記録材上にシアントナー、マゼンタトナー及びイエロートナーの少なくとも1色のカラートナーを用いてカラートナー画像を形成し、形成されたカラートナー画像を記録材に加熱定着してカラー画像を得るものであり、該シアントナー、該マゼンタトナー及び該イエロートナーが本発明のカラートナーの構成を有するものである。

【0125】本発明のカラー画像形成方法に関し、図2に示す本発明のカラー画像形成方法を用いたフルカラー画像形成装置の概略説明図を用いて説明する。

【0126】図2に示されるカラー画像形成装置は、装置本体101の右側(図2上側)から装置本体の略中央部に亘って設けられている記録材搬送系Iと、装置本体101の略中央部に、上記記録材搬送系Iを構成している転写ドラム115に近接して設けられている潜像形成部IIと、上記潜像形成部IIと近接して配設されている現像手段、すなわち回転式現像装置IIIとに大別される。

【0127】上記記録材搬送系Iは、以下のような構成となっている。上記装置本体101の右壁(図2右側)に開口部が形成されており、該開口部に着脱自在な記録材供給用トレイ102及び103が一部機外に突出して

29

配設されている。該トレイ102及び103の略直上部には給紙用ローラー104及び105が配設され、これら給紙用ローラー104及び105と左方に配された矢印方向に回転自在な転写ドラム115とを連係するように、給紙ローラー106及び給紙ガイド107及び108が設けられている。上記転写ドラム115の外周面近傍には回転方向上流側から下流側に向かって当接用ローラー109、グリッパ110、記録材分離用帯電器111、分離爪112が順次配設されている。

【0128】上記転写ドラム115の内周側には転写帯電器113、記録材分離用帯電器114が配設されている。転写ドラム115の記録材が巻き付く部分にはポリ弗化ビニリデンの如き、ポリマーで形成されている転写シート（図示せず）が貼り付けられており、記録材は該転写シート上に静電的に密着貼り付けされている。上記転写ドラム115の右側上部には上記分離爪112と近接して搬送ベルト手段116が配設され、該搬送ベルト手段116の記録材搬送方向終端（右端）には記録材にカラートナー画像を加熱定着するための定着装置118が配設されている。該定着装置118よりもさらに搬送方向後流には装置本体101外へと延在し、装置本体101に対して着脱自在な排出用トレイ117が配設されている。

【0129】次に、上記潜像形成部IIの構成を説明する。図2矢印方向に回転自在な潜像保持体である感光ドラム（例えば、OPC感光ドラム）119が、外周面を上記転写ドラム115の外周面と当接して配設されている。上記感光ドラム119の上方でその外周面近傍には、該感光ドラム119の回転方向上流側から下流側に向かって除電用帯電器120、クリーニング手段121及び一次帯電器123が順次配設され、さらに上記感光ドラム119の外周面上に静電潜像を形成するためのレーザビームスキャナのごとき像露光手段124、及びミラーのごとき像露光反射手段125が配設されている。

【0130】上記回転式現像装置IIIの構成は以下のごとくである。上記感光ドラム119の外周面と対向する位置に、回転自在な筐体（以下「回転体」という）126が配設され、該回転体126中には四種類の現像装置が周方向の四位置に搭載され、上記感光ドラム119の外周面上に形成された静電潜像を可視化（すなわち現像化）するようになっている。上記四種類の現像装置は、それぞれイエロー現像装置127Y、マゼンタ現像装置127M、シアン現像装置127C及びブラック現像装置127BKを有する。

【0131】上述したごとき構成の画像形成装置全体のシーケンスについて、フルカラーモードの場合を例として説明する。上述した感光ドラム119が図2矢印方向に回転すると、該感光ドラム119上の感光体は一次帯電器123によって帯電される。図2の装置においては、各部動作速度（以下、プロセススピードとする）は

30

100mm/sec以上（例えば、130～250mm/sec）である。一次帯電器123による感光ドラム119に対する帯電が行われると、原稿128のイエロー画像信号にて変調されたレーザ光Eにより画像露光が行われ、感光ドラム119上に静電潜像が形成され、回転体126の回転によりあらかじめ現像位置に定置されたイエロー現像装置127Yによって上記静電潜像の現像が行われ、イエロートナー画像が形成される。

【0132】給紙ガイド107、給紙ローラー106、給紙ガイド108を経由して搬送されてきた記録材は、所定のタイミングにてグリッパ110により保持され、当接用ローラー109と該当接用ローラー109と対向している電極とによって静電的に転写ドラム115に巻き付けられる。転写ドラム115は、感光ドラム119と同期して図2矢印方向に回転しており、イエロー現像装置127Yにより形成されたイエロートナー画像は、上記感光ドラム119の外周面と上記転写ドラム115の外周面とが当接している部位にて転写帯電器113によって記録材上に転写される。転写ドラム115はそのまま回転を継続し、次の色（図1においてはマゼンタ）の転写に備える。

【0133】感光ドラム119は上記除電用帯電器120により除電され、従来公知のブレード法によるクリーニング手段121によってクリーニングされた後、再び一次帯電器123によって帯電され、次のマゼンタ画像信号により画像露光が行われ、静電潜像が形成される。上記回転式現像装置は、感光ドラム119上にマゼンタ画像信号による像露光により静電潜像が形成される間に回転して、マゼンタ現像装置127Mを上述した所定の現像位置に配置せしめ所定のマゼンタトナーにより現像を行う。引き続き、上述したごときプロセスをそれぞれシアン色及びブラック色に対しても実施し、四色のカラートナー画像の転写が終了すると、記録材上に形成された四色頭画像は各帯電器122及び114により除電され、上記グリッパ110による記録材の把持が解除されると共に、該記録材は、分離爪112によって転写ドラム115より分離され、搬送ベルト116で定着装置118に送られ、熱と圧力により加熱定着され一連のフルカラープリントシーケンスが終了し、所要のフルカラープリント画像が記録材の一方の面に形成される。

【0134】上記の説明においては、シアントナー、マゼンタトナー及びイエロートナーに加えてブラクトナーの4色のカラートナーを用いてフルカラー画像の形成を行なうが、ブラクトナーを用いず、黒色画像の形成をシアントナー、マゼンタトナー及びイエロートナーの3色のトナーを用いることによって行ない、この3色のカラートナーを用いてフルカラー画像を形成することも可能である。

【0135】さらに本発明においては、シアントナー、マゼンタトナー及びイエロートナーの内1色を用いた単

31

色カラー画像の形成中2色を用いたカラー画像の形成を行なっても良く、さらに本発明におけるシアントナー、マゼンタトナー及びイエロートナーの1色以上を市販の黒トナーとを組合せてフルカラー画像の形成を行なうことも可能である。

【0136】以下に本発明における測定法について述べる。

【0137】(1) ガラス転移温度 T_g の測定

本発明においては、示差熱分析測定装置(DSC測定装置)、DSC-7(パーキンエルマー社製)を用い測定する。

【0138】測定試料は5~20mg、好ましくは10mgを精密に秤量する。

【0139】これをアルミバン中に入れ、リファレンスとして空のアルミバンを用い、測定温度範囲30℃~200℃の間で、昇温速度10℃/minで常温常温下で測定を行う。

【0140】この昇温過程で、温度40~100℃の範囲におけるメインピークの吸熱ピークが得られる。

【0141】このときの吸熱ピークが出る前と出た後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点を、本発明におけるガラス転移温度 T_g とする。

【0142】(2) グロス(光沢度)測定法
VG-10型光沢度計(日本電色製)を用い、色度測定に用いた各ベタ画像を試料として、測定を行う。

【0143】測定としては、まず定電圧装置により6Vにセットする。

【0144】次いで投光角度、受光角度をそれぞれ60°に合わせる。

【0145】0点調整及び標準板を用い、標準設定の後に試料台の上に前記試料画像を置き、さらに白色紙を3枚上に重ね測定を行い、標示部に示される数値を%単位で読みとる。

【0146】(3) 樹脂の軟化点温度の測定
フローテスターCFT-500型(島津製作所製)を用いる。試料は60meshパス品を約1.0g秤量する。これを成形器を使用し、100kg/cm²の加重で1分間加圧する。

【0147】この加圧サンプルを下記の条件で、常温常温下(温度約20~30℃、湿度30~70%RH)でフローテスター測定を行い、温度-見掛け粘度曲線を得る。得られたスムーズ曲線より、試料が50体積%流出した時の温度(= $T_{1/2}$)を求め、これを樹脂の軟化点温度 T_m とする。

【0148】

RATE TEMP	6.0	(℃/分)
SET TEMP	50.0	(℃)
MAX TEMP	180.0	(℃)
INTERVAL	3.0	(℃)
PREHEAT	300.0	(秒)

32

LOAD	20.0	(kg)
DIE (Diameter)	1.0	(mm)
DIE (Length)	1.0	(mm)
PLUNGER	1.0	(cm ²)

【0149】(4) カラートナー粒子中の顔料粒子の平均粒径の測定

2. 3Mのショ糖溶液にトナーを加え、よく攪拌しこれを試料ホルダービンに少量つけ、次いで液体N₂中に投入し固化させ、ただちに試料アームヘッドにセットする。

【0150】クライオ装置付きのウルトラマイクロームFC4E(日製産業製)にて常法に従ってカッティングしサンプルを用意した。

【0151】これを電子顕微鏡H-8000形(日立製作所製)を用いて、加速電圧100kVにして、写真を撮った。倍率はサンプルに応じて任意とする。

【0152】その画像情報をインターフェースを介してニコレ社製画像解析装置(Luzex3)に導入し、2値の画像データに変換する。そのうち、0.1μm以上の粒径を有する顔料粒子についてのみ無作為に解析を行なうこととし、サンプリング数が300回を超えるまで測定をくり返し、本発明で必要とする顔料粒子の個数平均粒径、ならびに粒度分布を求めた。

【0153】すなわち、ここでは0.1μmより大きい粒子のみを測定対象とした。なお、本発明で言う粒径は、各顔料粒子画像を球形近似した後、得られる直径により定義される値とした。

【0154】

【実施例】以下実施例をもって本発明を詳細に説明する。

【0155】(ポリエステル樹脂の製造例-1) テレフタル酸2mol, ドデセニル無水コハク酸1.09mol, ポリオキシプロピレン(2.2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン3.4mol, ジブチル錫オキシド0.01gをガラス製2リットルの4つフラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー、及び窒素導入管を取りつけマントルヒーター内においた。次にフラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、170℃で5時間反応せしめ、次いで190℃に昇温し、4時間反応せしめた。この時点で生成した樹脂の水酸基価は59.8であった。

【0156】その後、トリメリット酸無水物0.2mol、及びジブチル錫オキシド0.08gを加え、190℃でさらに3時間反応せしめ、さらに200℃に昇温し、5時間反応せしめ反応を終了し、ポリエステル樹脂(1)を得た。

【0157】このポリエステル樹脂(1)の軟化点は104℃であり、ガラス転移温度は64℃であった。

【0158】(ポリエステル樹脂の製造例-2) イソフタル酸1.9mol, オクチルコハク酸1.22mol

1, ポリオキシエチレン (2.0) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 3.34 mol をポリエステル樹脂の製造例-1と同様にして窒素雰囲気中で反応せしめた。次いで、トリメリット酸無水物 0.13 mol, ジブチル錫オキシド 0.09 g 加え、180℃で反応を5時間行い、ポリエステル樹脂 (2) を得た。

【0159】このポリエステル樹脂 (2) のガラス転移温度は62℃、軟化点温度は106℃であった。

【0160】(ポリエステル樹脂の製造例-3) テレフタル酸 3.0 mol, ポリオキシプロピレン (2.2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 1.6 mol, ポリオキシエチレン (2.0) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 1.6 mol, ジブチル錫オキシド 0.01 g をガラス製2リットルの4つロフラスコに入れ、ポリエステル樹脂の製造例-1と同様にして窒素雰囲気中で反応せしめた。次いで、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリ n-ブチル 0.3 mol を加え220℃に昇温し、5時間反応せしめ、反応を終了し、ポリエステル樹脂 (3) を得た。

【0161】このポリエステル樹脂 (3) の軟化点は101℃、ガラス転移温度は60℃であった。

【0162】(ポリエステル樹脂の製造例-4) ポリオキシプロピレン (2.2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 2.0 mol, ポリオキシエチレン (2.0) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 2.1 mol, テレフタル酸 2 mol, ドデセニルコハク酸 1.6 mol, トリメリット酸 0.46 mol をポリエステル樹脂の製造例-1と同様の装置を用い、250℃で8時間反応せしめポリエステル樹脂 (4) を得た。

【0163】このポリエステル樹脂 (4) の軟化点温度は118℃、ガラス転移温度は61.5℃であった。

【0164】(ポリエステル樹脂の製造例-5) イソフタル酸 2.0 mol, フマル酸 1.4 mol, ポリオキシプロピレン (2.2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 1.5 mol, ポリオキシエチレン (2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 1.5 mol, ジブチル錫オキシド 0.02 g をガラス製2リットルの4つロフラスコに入れ、ポリエステル樹脂の製造例-1と同様にしてポリエステル樹脂 (5) を得た。

【0165】このポリエステル樹脂 (5) のガラス転移温度は51℃、軟化点温度は82℃であった。

【0166】(ポリエステル樹脂の製造例-6) フマル酸 1.4 mol, ポリオキシプロピレン (2.2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 1.4 mol, ジブチル錫オキシド 0.02 g を用いて、ポリエステル樹脂の製造例-1と同様にしてポリエステル樹脂 (6) を得た。

【0167】このポリエステル樹脂 (6) のガラス転移温度は58℃、軟化点温度は92℃であった。

【0168】(ポリエステル樹脂の製造例-7) ポリエステル樹脂の製造例-1においてトリメリット酸無水物 0.2 mol のかわりに、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸 0.3 mol を用いることを除いて、ポリエステル樹脂製造例-1と同様にしてポリエステル樹脂 (7) を得た。

【0169】このポリエステル樹脂 (7) のガラス転移温度は58℃、軟化点温度は102℃であった。

【0170】得られたポリエステル樹脂 (1) ~ (7) のガラス転移温度 (Tg) 及び軟化点温度 (Tm) を表1に示す。

【0171】

【表1】

表1 ポリエステル樹脂の物性一覧表

ポリエステル樹脂No	Tg (℃)	Tm (℃)
(1)	64	104
(2)	62	106
(3)	60	101
(4)	61.5	118
(5)	51	82
(6)	58	92
(7)	58	102

【0172】(実施例1)

第一の混練工程

ポリエステル樹脂 (1)

70質量部

C. I. ピグメントブルー 15:3 を公知の方法において製造したろ過工程前の顔料スラリーから水をある程度除去し、ただの一度も乾燥工程を経ずに得た固形分 30質量% のペースト状顔料 (残り70質量%は水)

100質量部

35

【0173】上記の原材料を上記の処方ですすニーダー型ミキサーに仕込み、混合しながら非加圧下で昇温させる。最高温度（ペースト中の溶媒の沸点により必然的に決定される。この場合は90～100℃程度）に達した時点で水相中の顔料が、溶融樹脂相に分配もしくは移行し、これを確認した後、さらに30分間加熱溶融混練させ、ペースト中の顔料を十分に移行させる。その後、一*

第二の混練工程

上記混練物（顔料粒子の含有量30質量%）

ポリエステル樹脂（1）

ジターシャリブチルサリチル酸のクロム錯体（荷電制御剤）4 質量部

【0175】上記の処方で十分ヘンシェルミキサーにより予備混合を行い、二軸押し混練機で温度を120℃に設定し溶融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約1～2mm程度に粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で40μm以下の粒径に微粉碎した。さらに得られた微粉碎物を分級して、粒度分布における体積平均径が8.2μmになるように選択してシアントナー粒子（分級品）を得、流動性向上、及び帯電特性付与を目的として、Si系化合物で疎水化処理した酸化チタン微粉末をシアントナー粒子100質量部に1.0質量部外添添加し、シアントナー（A）とした。

【0176】このシアントナー（A）5.0質量部に対し、スチレン-メタクリル酸メチル（共重合体重量比65:35）を約0.35質量%コーティングしたCu-Zn-Fe系フェライトキャリアを総量100質量部になるように混合し二成分系現像剤とした。二成分系現像剤中のトナー濃度は5.0質量%にした。

【0177】この二成分系現像剤を図2に示す市販の普通紙カラー複写機（カラーレーザーコピー550）に用いて複写試験を行った。この時、定着ローラーは厚さ5mmのアルミ製の芯金上に厚さ2mmのRTV（室温加硫型）シリコンゴム層、その外側に厚さ50μmのフッ素ゴム層、この外側に厚さ230μmのHTV（高温加硫型）シリコンゴム層を有した直径60mmのものを用い、加圧ローラーには、厚さ5mmのアルミの芯金上に厚さ2mmのRTVシリコンゴム層、この外側に厚さ50μmのフッ素ゴム層、この外側に厚さ200μmのHTVシリコンゴム層を有したものをを用いた。

【0178】この複写試験において、初期画像を得たが、色調は彩度のすぐれた、あざやかなものであった。

【0179】さらに6.0万枚の耐久後でもカブリのないオリジナルを忠実に再現するシアン色画像が得られ、色再現性に優れていた。複写機内での搬送、現像剤濃度検知も良好で安定した画像濃度が得られた。定着温度設定160℃にして6.0万枚の繰り返し複写でも定着ローラーへのオフセットはまったく生じなかった。なお、定着ローラーへのオフセットの発生状況は、繰り返し複写後の定着ローラーの表面を目視により観察することによって行った。

36

*且、ミキサーを停止させ、熱水を排出した後、さらに130℃まで昇温させ、約30分間加熱溶融混練を行ない、顔料を分散させるとともに水分を留去し、該工程を終了した後、冷却させ、混練物を取り出した。この最終混練物の含水量は0.5質量%程度であった。

【0174】

16.7質量部

88.3質量部

【0180】高温オフセット量を比較検討するため、定着ローラーを新品にし定着装置に具備した。シリコンオイル含浸ウェブの駆動を止めて、その状態で面積率20%の画像をオリジナルとして、5千枚の繰り返し複写を行った。その後、該ウェブに付着したトナー、所謂、高温オフセットトナーを定量化するため、その部分をマクベス反射濃度計で測定した所、その濃度は0.3と極めて低いものであった。

【0181】この方法は高温オフセット量が多ければ、そのトナー付着ウェブの反射濃度値が高くなり、少なければ低くなるということにより、高温オフセットの定量化を行おうとするものである。

【0182】低温低温（15℃/10%RH）、高温高温（32.5℃/85%RH）の各環境で帯電量測定を行ったが、きわめて環境依存性の少ないものとなり、その環境による帯電量比は1.35であった。

【0183】カラー複写画像の評価方法として、画像表面のグロス（光沢度）を測定することにより、カラー画像の良否を判定する方法がある。すなわち、グロス値が高いほど画像表面が平滑でつやのある彩度の高いカラー品質と判断され、逆にグロス値が低いと、くすんだ彩度のとぼしい、画像表面があれたものと判断される。実施例1においてコントラスト電位300Vでの画像濃度は1.68（マクベス反射濃度）であり、その時のグロスは21%であった。トランスペアレンシーフィルムに形成したカラー画像をオーバーヘッドプロジェクター（OHP）に投影したOHP画像の透明性も良好なものであった。

【0184】上記の実施例における定着ローラーへのオフセット、色再現性及びOHP画像の透明性については、以下の通り評価を行なった。

【0185】定着ローラーへのオフセットの発生状況は、繰り返し複写後の定着ローラーの表面を目視により観察することによって行なった。

【0186】色再現性は、1976年に国際照明委員会（CIE）で規格された表色系の定義に基づき、オリジナル画像と複写画像との色差（ΔE）を以下の通り定量的に評価し、以下の評価基準に基づいて評価した。

【0187】

37

38

$$\Delta E = \{ (L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2 \}^{1/2}$$

【 L_1^* : オリジナル画像の明度

a_1^* , b_1^* : オリジナル画像の色相と彩度を示す色度

L_2^* : 複写画像の明度

a_2^* , b_2^* : 複写画像の色相と彩度を示す色度】

【0188】(評価基準)

○ : 色再現性に優れ、彩度が高い。 $\Delta E \leq 5$ (良)

△ : 若干あざやかさに欠けるものの、実用上問題なし。

$5 < \Delta E \leq 10$ (可)

× : あざやかさに欠け、2次色の色再現性に劣る。 $\Delta E > 10$ (不可)

【0189】OHP画像の透明性は、市販のオーバーヘッドプロジェクターを用いてトランスペアレンシー*

*ルムに形成したカラー画像を投影して、以下の評価基準に基づいて評価した。

【0190】(評価基準)

○ : 透明性に優れ、明暗ムラも無く、色再現性も優れる。(良)

△ : 若干明暗ムラがあるものの、実用上問題ない。(可)

× : 明暗ムラがあり、色再現性に乏しい。(不可)

【0191】(実施例2) 下記の処方に変更することを除いては、実施例1と同様に製造してマゼンタトナー(B)を得た。

【0192】

第一の混練工程

ポリエステル樹脂(2)

58.3質量部

C. I. ピグメントレッド122を25質量%含有した水ペースト状顔料

100質量部

第二の混練工程

第一の混練工程による混練物(顔料粒子の含有量30質量%)16.7質量部

ポリエステル樹脂(1)

88.3質量部

クロム錯体

4質量部

【0193】得られたマゼンタトナー(B)を用いて、実施例1と同様にくり返し複写による耐久試験を行なったところ、30000枚までは定着ローラーへのオフセットもなく、OHP画像の透明性もすぐれたものであった。

※74であった。

【0195】(実施例3) 下記の処方に変更することを除いては、実施例1と同様に製造してイエロートナー(C)を得た。

【0196】

【0194】この時の最高画像濃度(Dmax)は1. ※

第一の混練工程

ポリエステル樹脂(3)

80質量部

C. I. ピグメントイエロー17を20質量%含有した水ペースト状顔料

100質量部

第二の混練工程

第一の混練工程による混練物(顔料粒子の含有量20質量%)17.5質量部

ポリエステル樹脂(3)

86質量部

クロム錯体

4質量部

【0197】得られたイエロートナー(C)を用いて、実施例1と同様にくり返し複写による耐久試験を行なったところ、30000枚までは、定着ローラーへのオフセットもなく、OHP画像の透明性もすぐれたものであった。

0枚までは、定着ローラーへのオフセットもなく、高い画質を維持し続け、階調性に優れたフルカラー画像が長期に渡って得られた。OHP画像の光透過性も極めて良好だった。

40 【0200】グリーン、ブルー、レッド部での色再現性も良好であった。

【0201】(実施例5) 下記の処方に変更することを除いては、実施例1と同様に製造してブラクトナー(X)を得た。

【0202】

【0198】(実施例4) 実施例1で用いたシアントナー(A)、実施例2で用いたマゼンタトナー(B)及び実施例3で用いたイエロートナー(C)の3色のトナーを用いてフルカラー画像を得た。

【0199】その結果、オリジナル画像を忠実に再現する良好な画像が得られた。耐久試験においても1000

第一の混練工程

ポリエステル樹脂(1)

70質量部

一次粒子径60nmのカーボンブラックを26質量%含有した

水ペースト顔料

100質量部

第二の混練工程

第一の混練工程による混練物

16.67質量部

(カーボンブラックの含有量27質量%)

ポリエステル樹脂(1)

87.83質量部

【0203】得られたブラックトナー(X)、実施例1で用いたシアントナー(A)、実施例2で用いたマゼンタトナー(B)及び実施例3で用いたイエロートナー(C)の4色のトナーを用いてフルカラー画像を得た。

*0枚までは定着ローラーへのオフセットもなく、高い画質を維持し続け、階調性に優れたフルカラー画像が長期に渡って得られた。OHP画像の光透過性も良好だった。

【0204】その結果、オリジナル画像を忠実に再現する良好な画像が得られた。耐久試験においても2000*10

【0205】(実施例6)

第一の混練工程

ポリエステル樹脂(1)

100質量部

銅フタロシアニン顔料/C. I. ピグメントブルー15:3(乾燥粉末)

30質量部

【0206】上記材料をヘンシェルミキサーにより十分予備混合を行い、3本ロールミルで6回溶融混練し、冷※

※却後、混練物を取り出した。

【0207】

第二の混練工程

上記混練物(顔料粒子の含有量30質量%)

16.7質量部

ポリエステル樹脂(1)

88.3質量部

クロム錯体(荷電制御剤)

4質量部

【0208】上記の処方を実施例1と同様にして体積平均径8.1μmのシアントナー(G)を得た。

★グリーンの彩度と比較して低下していた。ただ、すべてにおいて一応実用レベル内であった。

【0209】得られたシアントナー(G)を用いて、実施例1と同様にくり返し複写による耐久試験を行ったところ、10000枚までは、オフセットは見られなかったものの、実施例3で用いたイエロートナー(C)とこのシアントナー(G)とを組合わせて用い2色でグリーンの画出しを行ったところ、グリーンの彩度は実施例4におけるグリーンの彩度と比較して低下していたものの、一応実用レベル内であった。

【0212】(比較例1)実施例1において、第一の混練工程及び第二の混練工程で用いたポリエステル樹脂(1)に代えてポリエステル樹脂(4)を用いることを除いては、実施例1と同様にしてシアントナー(D)を得た。

【0210】(実施例7)実施例1において、第二の混練工程クロム錯体を用いず、さらに二軸押出し混練機の温度を100℃に設定し溶融混練するように変更することを除いては、実施例1と同様にしてシアントナー(Y)を得た。

【0213】得られたシアントナー(D)を用いて実施例1と同様にくり返し複写による耐久試験を行なったところ、10000枚でも定着ローラーへのオフセットが見られなかったものの、初期からOHP画像の光透過性が不可レベルであった。

【0211】得られたシアントナー(Y)を用いて実施例1と同様にくり返し複写による耐久試験を行なったところ、10000枚までは、定着ローラーへのオフセットは見られなかった。しかし、耐久とともにカブリは増大し、全体にがさっぽい画像しか得られなかった。実施例3で用いたイエロートナー(C)とこのシアントナー(Y)とを組み合わせ用いた2色でグリーンの画出しを行なったところ、グリーンの彩度は実施例4における★

【0214】(比較例2)実施例1において、第一の混練工程及び第二の混練工程で用いたポリエステル樹脂(1)に代えてポリエステル樹脂(5)を用いることを除いては、実施例1と同様にしてシアントナー(E)を得た。

【0215】得られたシアントナー(E)を用いて実施例1と同様にくり返し複写による耐久試験を行なったところ、耐久初期から定着ローラーへのオフセットが不可レベルで生じた。

【0216】(比較例3)

ポリエステル樹脂(1)

100質量部

銅フタロシアニン顔料/C. I. ピグメントブルー15:3(乾燥粉末)

5質量部

クロム錯体(荷電制御剤)

4質量部

【0217】上記処方を十分ヘンシェルミキサーにより予備混合させ、二軸押出し混練機で温度を120℃に設定し、溶融混練し、あとは実施例1と同様にして体積平

均径8.0μmのシアントナー(F)を得た。

【0218】得られたシアントナー(F)を用いて実施例1と同様にくり返し複写による耐久試験を行なったと

ころ、初期からカブリの多い画像が得られ、トナー飛散も確認された。耐久10000枚でローラー表面には若干のオフセットが見られた。

【0219】実施例3で用いたイエロートナーと、このシアントナー（F）とを組合わせて用いて2色でグリーンの画出しをしたところ、グリーンの色度は実施例4におけるグリーンの色度と比較して大幅に低下してしまった。すなわちシアントナー（F）では良好な色再現ができなかった。

【0220】（比較例4）実施例1において、第一の混練工程及び第二の混練工程で用いたポリエステル樹脂（1）に代えてポリエステル樹脂（6）を用いることを除いては、実施例1と同様にしてシアントナー（H）を用いて実施例1と同様にくり返し複写による耐久試験を行なったところ、10000枚でローラー表面にオフセットが見られ耐久を中断した。

【0221】（比較例5）実施例1において、第一の混練工程及び第二の混練工程で用いたポリエステル樹脂（1）に代えてポリエステル樹脂（7）を用いることを除いては、実施例1と同様にしてシアントナー（I）を得た。

【0222】得られたシアントナー（I）を用いて実施例1と同様にくり返し複写による耐久試験を行なったところ、耐オフセット性は良好だったが初期からOHP画像の透明性が悪く、彩度も低めであった。

【0223】（比較例6）実施例6において、第一の混練工程での混練回数を6回から2回に変更することを出いては、実施例6と同様にしてシアントナー（J）を得た。

【0224】得られたシアントナー（J）を用いて実施例1と同様にくり返し複写による耐久試験を行なったところ、初期からOHP画像の透明性が悪く、イエロートナー（C）とこのシアントナー（J）とを用いて2色でグリーンの画出しを行なったところ、グリーンの色度は実施例6と比較して低下し実用不可レベルであった。

【0225】（比較例7）実施例6において、第一の混練工程及び第二の混練工程で用いたポリエステル樹脂（1）に代えてポリエステル樹脂（6）を用い、さらに、第一の混練工程での混練回数を6回から2回に変更することを出いては、実施例6と同様にしてシアントナ

ー（K）を得た。

【0226】得られたシアントナー（K）を用いて実施例1と同様にくり返し複写による耐久試験を行なったところ、5000枚でローラー表面にオフセットが見られ耐久を中断した。

【0227】（比較例8）実施例1において、第一の混練工程でのポリエステル樹脂をペースト状顔料との加熱混合を加圧下で120℃で行なったことを除いては、実施例1と同様にしてシアントナー（L）を得た。

【0228】得られたシアントナー（L）を用いて実施例1と同様にくり返し複写による耐久試験を行なったところ、10000枚で定着ローラー表面には若干のオフセットが見られた。トナー（L）の軟化点は101℃にまで低下しており、加圧下での加熱混合によって分子鎖の切断が起こったものと考察している。

【0229】（比較例9）実施例1において、第一の混練工程及び第二の混練工程で用いたポリエステル樹脂（1）に代えてポリエステル樹脂（6）を用い、さらに第一の混練工程でのポリエステル樹脂とペースト顔料との加熱混合を加圧下で120℃で行なったことを除いては、実施例1と同様にしてシアントナー（M）を得た。

【0230】得られたシアントナー（M）を用いた実施例1と同様にくり返し複写による耐久試験を行なったところ、初期からカブリの多い画像が得られ、トナー飛散も確認された。耐久5000枚でローラー表面に若干のオフセットが見られた。

【0231】（比較例10）実施例1において、第二の混練工程で用いたジーターシャリブチルサリチル酸クロム錯体を用いないことを除いては、実施例1と同様にしてシアントナー（N）を得た。

【0232】得られたシアントナー（N）を用いて実施例1と同様にくり返し複写による耐久試験を行なったところ、初期からカブリの多い画像が得られ、トナー飛散も確認された。また、OHP画像の透明性も実施例1と比較して低下していた。

【0233】上記実施例及び比較例で用いたトナーA乃至N、X及びYの物性を表2に示し、実施例1乃至7及び比較例1乃至10の評価結果を表3に示す。

【0234】

【表2】

表2 トナー物性及びトナー中の顔料分散粒径

トナーNo	ポリエステル樹脂No	トナーのTm (℃)	顔料分散粒径		
			価数平均粒径	0.1~0.5 μm	0.8 μm以上
シアントナー (A)	樹脂 (1)	107℃	0.35 μm	82.0 %	0.9 %
マゼンタトナー (B)	樹脂 (1) + 樹脂 (2)	108℃	0.41 μm	71.9 %	1.3 %
イエロートナー (C)	樹脂 (3)	102℃	0.32 μm	87.2 %	1.1 %
シアントナー (D)	樹脂 (4)	121℃	0.69 μm	32.5 %	33.8 %
シアントナー (E)	樹脂 (5)	84℃	0.33 μm	78.4 %	0 %
シアントナー (F)	樹脂 (1)	104℃	0.75 μm	19.7 %	44.6 %
シアントナー (G)	樹脂 (1)	106℃	0.54 μm	60.3 %	9.6 %
シアントナー (H)	樹脂 (6)	91℃	0.42 μm	57 %	7.4 %
シアントナー (I)	樹脂 (7)	102℃	0.57 μm	32 %	13 %
シアントナー (J)	樹脂 (1)	105℃	0.62 μm	30.1 %	11 %
シアントナー (K)	樹脂 (6)	90℃	0.72 μm	15.0 %	43 %
シアントナー (L)	樹脂 (1)	101℃	0.62 μm	42 %	19 %
シアントナー (M)	樹脂 (6)	91℃	0.78 μm	23.1 %	54.2 %
シアントナー (N)	樹脂 (1)	104℃	0.41 μm	61.3 %	12 %
ブラックトナー (X)	樹脂 (1)	108℃	0.21 μm	89 %	0.2 %
シアントナー (Y)	樹脂 (1)	106℃	0.42 μm	65 %	3.3 %

【0235】

* * 【表3】

表3 耐久試験評価結果

	トナー	くり返し複写 耐久枚数	定着ローラーへの オフセット	定着ウェブの汚れ	色再現性	グロス値	OHP画像の 透明性
実施例1	(A)	60000	なし	0.3	○	21 %	○
実施例2	(B)	30000	なし	0.3	○	18 %	○
実施例3	(C)	30000	なし	0.3	○	23 %	○
実施例4	(A), (B), (C)	10000	なし	0.5 (3色フルでの値)	○	—	○
実施例5	(A), (B), (C), (X)	20000	なし	0.4 (4色フルでの値)	○	—	○
実施例6	(G)	10000	なし	0.3	△	20 %	△
実施例7	(Y)	10000	なし	0.3	△	23 %	△
比較例1	(D)	10000	なし	0.2	×	6 %	×
比較例2	(E)	耐久初期	オフセットひどい	—	—	—	—
比較例3	(F)	10000	ローラー表面に若干の オフセットあり	0.4	×	22 %	×
比較例4	(H)	10000	10000枚で オフセットひどく中断	0.7	○	26 %	○
比較例5	(I)	10000	なし	0.3	△	22 %	×
比較例6	(J)	—	—	—	×	21 %	×
比較例7	(K)	5000	5000枚で オフセットひどく中断	0.7	×	23 %	×
比較例8	(L)	10000	ローラー表面に若干の オフセットあり	0.4	△	27 %	△
比較例9	(M)	5000	ローラー表面に若干の オフセットあり	0.5	×	30 %	×
比較例10	(N)	20000	ローラー表面に若干の オフセットあり	0.4	△	23 %	×

(評価基準) ○:良 △:可 ×:不可 —:未実施

【0236】(実施例8) カラー電子写真装置における現像装置を図1に示される様な非磁性一成分系現像剤を用いる現像装置に置き換えた以外は、実施例1と同様なシアントナー(A)を用いて高温高湿下で5.0千枚のくり返し複写を行なったが、現像スリーブ2、ブレード5、供給ローラー4への融着もなく、電位コントラスト

300Vにおいて画像濃度1.70と高いDmaxが得られた。

【0237】トナーの帯電量低下による機内飛散、カブリも生じなかった。またその間の定着ローラーへのオフセットも全く生じなかった。

【0238】評価結果を表4に示す。

【0239】（実施例9）実施例8において、シアントナー（A）に代えて、実施例2で用いたマゼンタトナー（B）を用いることを除いては、実施例8と同様にし、くり返し複写により耐久試験を行った。

【0240】評価結果を表4に示す。

【0241】（実施例10）実施例8において、シアントナー（A）に代えて、実施例3で用いたイエロートナー（C）を用いることを除いては、実施例8と同様にし、くり返し複写により耐久試験を行った。

【0242】評価結果を表4に示す。

【0243】（実施例11）実施例8において、シアントナー（A）に代えて、実施例6で用いたシアントナー（G）を用いることを除いては、実施例8と同様にし、くり返し複写により耐久試験を行った。

【0244】評価結果を表4に示す。

【0245】（実施例12）実施例8において、シアントナー（A）に代えて、実施例7で用いたシアントナー（Y）を用いることを除いては、実施例8と同様にし、くり返し複写により耐久試験を行った。

【0246】評価結果を表4に示す。

【0247】（比較例11）実施例8において、シアントナー（A）に代えて、比較例1で用いたシアントナー（D）を用いることを除いては、実施例8と同様にし、くり返し複写により耐久試験を行った。

【0248】評価結果を表4に示す。

【0249】（比較例12）実施例8において、シアントナー（A）に代えて、比較例2で用いたシアントナー（E）を用いることを除いては、実施例8と同様にし、くり返し複写により耐久試験を行った。

【0250】評価結果を表4に示す。

【0251】（比較例13）実施例8において、シアントナー（A）に代えて、比較例3で用いたシアントナー（F）を用いることを除いては、実施例8と同様にし、くり返し複写により耐久試験を行った。

【0252】評価結果を表4に示す。

【0253】（比較例14）実施例8において、シアン

トナー（A）に代えて、比較例4で用いたシアントナー（H）を用いることを除いては、実施例8と同様にし、くり返し複写により耐久試験を行った。

【0254】評価結果を表4に示す。

【0255】（比較例15）実施例8において、シアントナー（A）に代えて、比較例5で用いたシアントナー（I）を用いることを除いては、実施例8と同様にし、くり返し複写により耐久試験を行った。

【0256】評価結果を表4に示す。

10 【0257】（比較例16）実施例8において、シアントナー（A）に代えて、比較例6で用いたシアントナー（J）を用いることを除いては、実施例8と同様にし、くり返し複写により耐久試験を行った。

【0258】評価結果を表4に示す。

【0259】（比較例17）実施例8において、シアントナー（A）に代えて、比較例7で用いたシアントナー（K）を用いることを除いては、実施例8と同様にし、くり返し複写により耐久試験を行った。

【0260】評価結果を表4に示す。

20 【0261】（比較例18）実施例8において、シアントナー（A）に代えて、比較例8で用いたシアントナー（L）を用いることを除いては、実施例8と同様にし、くり返し複写により耐久試験を行った。

【0262】評価結果を表4に示す。

【0263】（比較例19）実施例8において、シアントナー（A）に代えて、比較例9で用いたシアントナー（M）を用いることを除いては、実施例8と同様にし、くり返し複写により耐久試験を行った。

【0264】評価結果を表4に示す。

30 【0265】（比較例20）実施例8において、シアントナー（A）に代えて、比較例10で用いたシアントナー（N）を用いることを除いては、実施例8と同様にし、くり返し複写により耐久試験を行った。

【0266】評価結果を表4に示す。

【0267】

【表4】

表4 耐久試験評価結果

	トナー	くり返し複写 耐久枚数	定着ローラーへの オフセット	定着ウェブの汚れ	色再現性	グロス値	OHP 画像の 透明性
実施例8	(A)	5000	なし	0.2	○	20 %	○
実施例9	(B)	5000	なし	0.2	○	19 %	○
実施例10	(C)	5000	なし	0.2	○	22 %	○
実施例11	(G)	5000	なし	0.2	△	20 %	△
実施例12	(Y)	5000	なし	0.2	△	21 %	△
比較例11	(D)	5000	なし	0.1以下	×	1.6 %	×
比較例12	(E)	5000	ローラー表面に オフセットあり	0.9	○	37 %	○
比較例13	(F)	5000	ローラー表面に若干の オフセットあり	0.3	×	21 %	×
比較例14	(H)	5000	ローラー表面に オフセットあり	0.5	△	25 %	△
比較例15	(I)	5000	ローラー表面に若干の オフセットあり	0.3	△	3 %	×
比較例16	(J)	-	-	-	×	22 %	×
比較例17	(K)	5000	ローラー表面に オフセットあり	0.7	×	22 %	×
比較例18	(L)	5000	ローラー表面に若干の オフセットあり	0.4	△	26 %	△
比較例19	(M)	5000	ローラー表面に オフセットあり	0.6	×	27 %	×
比較例20	(N)	5000	ローラー表面に若干の オフセットあり	0.3	○	24 %	×

(評価基準) ○:良 △:可 ×:不可 -:未実施

【0268】

【発明の効果】本発明においては、結着樹脂として上記の非線状ポリエステル樹脂を用いたカラートナー粒子を有し、かつ、特定の粒径分布を持つ着色剤を該結着樹脂中へ高分散させたことから、定着性、混色性、摩擦帯電性、光沢性に優れており、さらに高画像濃度かつ彩度が高く透明性に優れたカラー画像形成が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のカラートナーを適用し得る非磁性一成分系トナーを使用する現像装置の一具体例を示す概略説

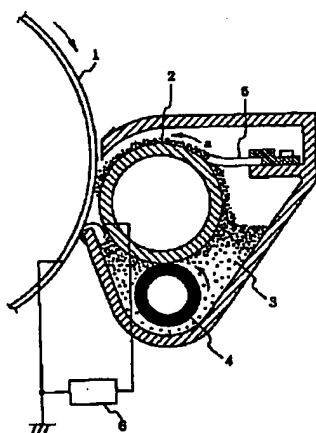
20 明図である。

【図2】本発明のカラー画像形成方法を用いたフルカラー画像形成装置の概略説明図である。

【符号の説明】

- 1 潜像保持体（感光ドラム）
- 2 現像剤担持体（現像スリーブ）
- 3 ホッパー
- 4 供給ローラー
- 5 現像剤塗布ブレード
- 6 電源

【図1】



【図2】

